D 5

Einkristallzüchtung und spektraloptische Untersuchungen von Fe-haltigen Korunden und Spinellen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathem.-Naturw. Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn

vorgelegt von

Abdelhady Mossilhy Ahmed

aus

Alexandrien/Ägypten

Bonn 1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523714_0049

Einkristallzüchtung und spektraloptische Untersuchungen von Fe-haltigen Korunden und Spinellen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathem.-Naturw. Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn

vorgelegt von

Abdelhady Mossilhy Ahmed

aus

Alexandrien/Ägypten

Bonn 1976

Aus dem Mineralogisch-Petrologischen Institut

der Universität Bonn

Direktor: Prof. Dr. G. Will

Angefertigt mit Genehmigung
der Mathem.-Naturw. Fakultät
der Universität Bonn

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. K. Recker

Korreferent: Prof. Dr. G. Will

Tag der Promotion: 22. Dezember 1976

Druck: R. J. Hundt · 5 Köln 41 · Zülpicher Str. 220 · ☎ (0221) 444152

Inhaltsverzeichnis

A Einkristallzüchtung und Synthese von Fe-haltigen Korunden und Spinellen

I Einleitung und Problemstellung 7

II Bisherige Untersuchungen 9

1) Strukturbetrachtungen 9

2) Das Zweistoffsystem Al_2O_3-Fe_2O_3 14

III Eigene Versuche zur Einkristallzüchtung von Fe-haltigen Korunden mit dem Verneuil-Verfahren 18

1) Einführung 18

2) Herstellung des Ausgangsmaterials 23

3) Zuchtapparatur und Zuchtprozeß 28

a) Die Verneuil-Apparatur 29

b) Durchführung der Züchtung 30

c) Zum Wachstumsvorgang 33

d) Wachstum und Verteilung 36

4) Verbesserung der Verneuil-Apparatur 42

5) Züchtung und Eigenschaften von Al_2O_3(Fe) 45

IV Synthese von Al_2O_3-Fe_2O_3-Mischkristallen durch Sinterung 49

1) Herstellung der Mischkristalle nach dem Sinterpreßverfahren 49

2) Röntgenographische Untersuchung der Sinterpreßproben 51

3) Fe-Implantation in Korund-Einkristallplatten durch Temperung in Fe_2O_3 55

V Züchtung von Fe-haltigen Spinellen 56

B Spektralphotometrische Untersuchungen an Fe-haltigen Korunden und Spinellen

I Problemstellung und theoretische Grundlagen 58

1) Grundbegriffe der Ligandenfeldtheorie 59

2) Spektroskopische Eigenschaften von zwei- und dreiwertigem Eisen 64

a) Fe^{3+} 64

b) Fe^{2+} 68

c) Charge-transfer 71

II Eigene Absorptionsuntersuchungen 73

1) Untersuchungsgut und Aufnahmetechnik 73

2) Die Absorptionsspektren der Al_2O_3(Fe)-Produkte 74

a) Al_2O_3(Fe)-Sinterprodukte 74

b) Die Absorptionsspektren der in Fe_2O_3 getemperten Korund-Kristallplatten 77

c) Absorptionsspektren der gezüchteten Al_2O_3(Fe)-Einkristalle 79

3) Die Spektren der gezüchteten Fe-dotierten Spinelle 81

4) Spektrenauswertung und Diskussion der Al_2O_3(Fe)-Produkte 85

a) Termzuordnung 85

b) Fe^{3+}/Fe^{2+}-Verhältnis in den Al_2O_3-Fe_2O_3-Sinterprodukten 88

c) Zu den Spektren der in Fe_2O_3 getemperten Al_2O_3-Platten 92

d) Zum Fe-Gehalt der Al_2O_3(Fe)-Einkristalle 94

e) Vergleich des Eiseneinbaus in die verschiedenen Al_2O_3(Fe)-Produkte 96

III Zusammenfassung 99

IV Literatur 101

Anhang 104

I Einleitung und Problemstellung

Eisen ist oft Ursache wesentlicher physikalischer Eigenschaften der Minerale und Kristalle, insb. von optischen und magnetischen. Der Einbau von Eisen in das Kristallgitter und die vorliegenden Zentrenstrukturen (Valenzstufe, Koordinationszahl, Symmetrie, Bindungsverhältnisse etc.) sind deshalb schon vielfach untersucht worden und noch immer von zentralem Interesse.

Die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten des Korunds (α-Al_2O_3) in Technik, Industrie und Wissenschaft, z.B. in der optischen (Laser, Maser) Keramik- und Edelsteinindustrie, erweckten ein starkes Interesse an Zwei- und Mehrstoffsystemen mit α-Al_2O_3 als einer Komponente, insb. an Einbau und Einbauverhalten von Übergangselementen in Al_2O_3 sowie den Eigenschaften dotierter Al_2O_3-Kristalle. Ein intensiver bearbeitetes System ist das System Al_2O_3-Cr_2O_3. Dagegen ist das System Al_2O_3-Fe_2O_3, speziell die Frage nach Mischbarkeit und Einbauverhalten des Eisens, weniger behandelt worden. Der Grund dürfte einmal in den schwierigen Präparationsbedingungen, zum anderen im kristallchemischen Verhalten des Eisens, insb. der Heterovalenz zu suchen sein.

Die bislang vorliegenden Ergebnisse über Einbau und Eigenschaften von Eisen in Korund sind unbefriedigend. Aus diesem Grunde soll in dieser Arbeit erneut das Problem des Fe-Einbaus in Al_2O_3 aufgegriffen werden. Insb. sollten folgende Fragen bearbeitet werden:

1. Untersuchung der Mischbarkeit von Al_2O_3-Fe_2O_3,
2. Studium des Wachstumsverhaltens der Mischkristalle,
3. Züchtung von (Al, Fe)$_2O_3$-Mischeinkristallen,
4. spektraloptische Eigenschaften (Absorption) von Al_2O_3(Fe)-Mischkristallen,
5. Untersuchung und Deutung des Einbauverhaltens und der spektraloptischen Eigenschaften von Fe in Al_2O_3 durch Vergleich mit Fe-haltigen synthetischen Spinellen.

II Bisherige Untersuchungen

1) Strukturbetrachtungen

Die Sesquioxyde α-Al_2O_3 und α-Fe_2O_3 kristallisieren in der Korundstruktur. Diese Struktur wurde zuerst von W.H. Bragg, W.L. Bragg (1,2,3) und danach von Davay & Hoffmann (4, 5) untersucht. Genauere Ergebnisse wurden von L. Pauling & Hendricks (6) 1925 veröffentlicht. Hiernach besitzt α-Korund die Raumgruppe D_{3d}^6 - $R\bar{3}C$. Die Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Tabelle enthält zum Vergleich ebenfalls die Werte des isotypen α-Fe_2O_3.

Tab. 1: Gitterkonstanten (6) der rhomboedrischen Elementarzellen von α-Al_2O_3 und α-Fe_2O_3

	a in Å	α in Grad
α-Al_2O_3	5,12 ± 0,01	55° 17'
α-Fe_2O_3	5,42 ± 0,01	55° 17'

Die Me^{3+}-Lagen in den Elementarzellen sind:
www; $\bar{w}\bar{w}\bar{w}$; $\frac{1}{2}$ - w, $\frac{1}{2}$ - w, $\frac{1}{2}$ - w; w + $\frac{1}{2}$, w + $\frac{1}{2}$, w + $\frac{1}{2}$;
Die Punktlagen der Sauerstoffionen sind:
uū0; ū0u; 0uū; $\frac{1}{2}$ - u, u + $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$; u + $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ - u;
wobei u = 0,303 ± 0,003 und w = 0,105 ± 0,001.
Die Sauerstoffionen bilden eine leicht verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung mit der Schichtenfolge ABAB. Zwischen je zwei Sauerstoffschichten befindet sich eine Me^{3+}-Schicht C. Diese Schichtebenen liegen senkrecht zur dreizähligen Achse. Es sind nur 2/3 der Me-Punktlagen

der Schicht C besetzt (da sonst ein Atomverhältnis 1 : 1 resultieren würde). Die Me^{3+}-Ionen sind von sechs Sauerstoffionen umgeben, die ein verzerrtes Oktaeder bilden. In Richtung der dreizähligen Achse sind zwei verzerrte Oktaeder über drei gemeinsame Sauerstoffionen miteinander verbunden, so daß in der Struktur Pseudo-Me_2O_3-Gruppierungen vorliegen.

R.E. Newnham & Y.M. de Haan (7) haben die Kristallstruktur des α-Korunds mit der Methode der kleinsten Quadrate aus Einkristallröntgenaufnahmen verfeinert. Sie errechneten Atomabstände und Bindungswinkel und verglichen sie mit denen von α-Fe_2O_3. Die gefundenen Parameter sind in Abb. 1 und Tab. 2 aufgeführt. Bei hexagonaler Aufstellung der Elementarzelle besitzen die Me^{3+}-Ionen die Lagen: $\pm$ [0 0 z; 0 0 $\frac{1}{2}$ $\pm$ z] und die Sauerstoffionen die Lagen: $\pm$ [x 0 $\frac{1}{4}$; 0 x $\frac{1}{4}$; $\bar{x}$ $\bar{x}$ $\frac{1}{4}$].

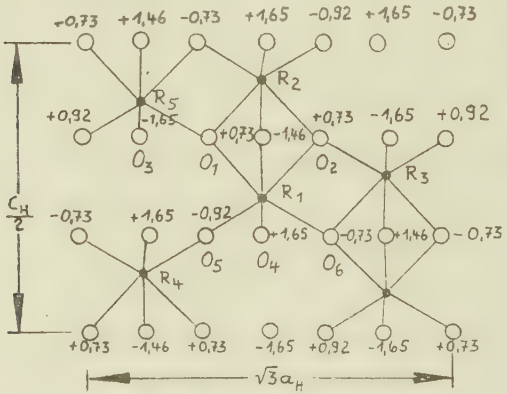


Abb. 1: Gitterausschnitt von α-Al_2O_3;
Projektion auf (2$\bar{1}$.0)
R_x = Me^{3+}-Positionen; O_x = Sauerstoffpositionen

Tab. 2: Gitterparameter, Atomabstände und Bindungswinkel von α-Al_2O_3 und α-Fe_2O_3 nach Newnham & de Haan (7), R_x = Metallpositionen, O_x = Sauerstoffpositionen

	σ*	α-Al_2O_3	α-Fe_2O_3
a_H	0.001 Å	4.7589	5.0345
c_H	0.005 Å	12.991	13.749
z (R)	0.0003	0.352	0.355
x (O)	0.004	0.306	0.300
	Atomabstände in Å		
R_1-O_1	0.015	1.97	2.09
R_1-O_5	0.010	1.86	1.96
R_1-R_2	0.008	2.65	2.89
R_1-R_3	0.002	2.79	2.97
R_1-R_4	0.001	3.22	3.37
R_1-R_5	0.004	3.50	3.70
O_1-O_2	0.035	2.52	2.62
O_1-O_3	0.020	2.87	3.06
O_1-O_4	0.007	2.62	2.76
O_1-O_5	0.007	2.73	2.89
	Bindungswinkel in Grad		
R_1-O_1-R_2	0.7	84.6	87.4
R_1-O_2-R_3	0.5	93.6	94.1
R_1-O_5-R_4	0.4	120.3	118.2
R_1-O_1-R_5	0.5	132.3	132.1
O_1-R_1-O_2	1.4	79.7	77.5
O_1-R_1-O_5	0.6	86.4	85.9
O_5-R_1-O_6	1.0	101.1	102.7
O_1-R_1-O_6	0.7	164.3	161.5

*Standardabweichungen

Um einen besseren Überblick über die Symmetrieverhältnisse zu erhalten, sind die strukturellen Verhältnisse in Abb. 2 und 3 anschaulich dargestellt (9). Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus der hexagonalen Elementarzelle des α-Korunds.

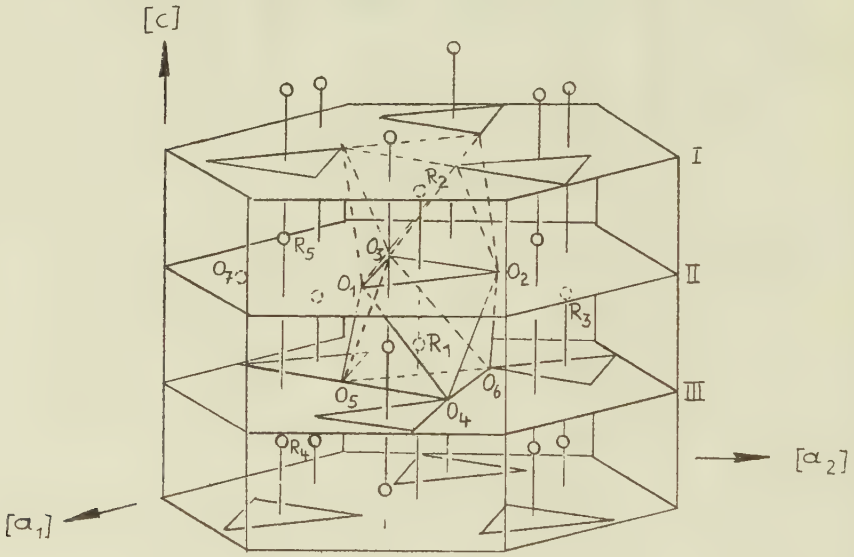


Abb. 2: Ausschnitt aus der hexagonalen Elementarzelle des α-Korunds. (Ecken der Dreiecke = Sauerstoff-Positionen)
R_x = Me^{3+}-Positionen
O_x = Sauerstoffpositionen (Liganden von R_1).

Abb. 3 stellt zur besseren Übersicht nochmals ein einzelnes Oktaeder vergrößert dar.

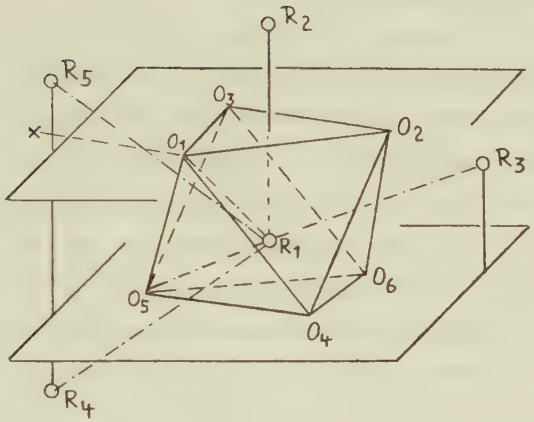


Abb. 3: Nächste Nachbarn eines Me^{3+}-Ions (R_1) in der Elementarzelle von α-Korund

Die Abstände R_1 O_1 (1,97 Å für α-Al_2O_3 bzw. 2,09 Å für α-Fe_2O_3) sind kleiner als die Abstände R_1 O_5 (1,86 Å für α-Al_2O_3 bzw. 1,96 Å für α-Fe_2O_3). Das Me^{3+}-Ion (R_1) besetzt deshalb nicht genau das Zentrum des Oktaeders, sondern liegt näher an der unteren Sauerstoffebene (O_4 O_5 O_6). Die Sauerstoffabstände O - O sind außerdem unterschiedlich groß, so daß die Oktaederflächen keine gleichschenklige Dreiecke bilden. Diese Verzerrungen führen zu einer Symmetrie-Erniedrigung. Die Symmetrie der Me^{3+}-Ionen wird in vielen Arbeiten mit O_h oder C_{3v} angegeben. In Wirklichkeit ergibt sich aber aus den dargestellten Verhältnissen die Symmetrie C_3.

2) Das Zweistoffsystem Al_2O_3-Fe_2O_3

Das System Al_2O_3-Fe_2O_3 läßt sich als ein binärer Schnitt des Dreistoffsystems Al-Fe-O auffassen. Zum Verständnis der Eigenschaften und Synthese von Al_2O_3-Fe_2O_3-Mischkristallen genügt es aber nicht, nur diesen Schnitt (Zweistoffsystem) zu betrachten, sondern es muß das ganze Dreistoffsystem Al-Fe-O betrachtet werden, da das Verhältnis Fe : O aufgrund der Heterovalenz des Fe schwanken kann und die Zusammensetzung der möglichen auftretenden Phasen nicht auf die Schnittlinie Al_2O_3-Fe_2O_3 beschränkt ist. Da zum Verständnis des Gesamtsystems die Kenntnis des Zweistoffsystems Fe-O nützlich ist, soll dieses System zunächst erwähnt werden (Abb. 4).

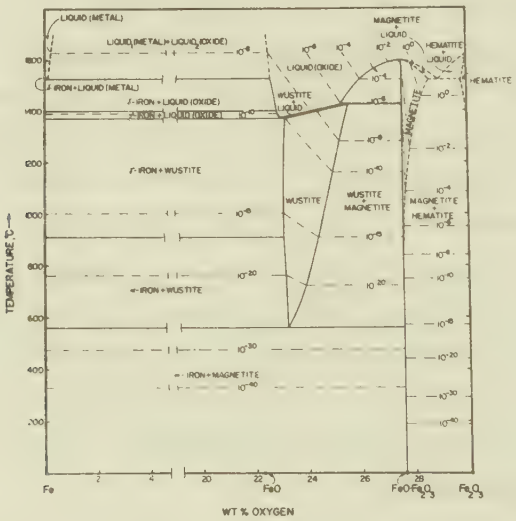


Abb. 4: Das System Fe-O nach Darken & Gurry (9)
(strichpunktierte Linien sind O_2-Isobaren)

Wie das von Darken & Gurry (9) aufgestellte Phasendiagramm (Abb. 4) zeigt, ist die Bestimmung und Beschreibung von Gleichgewichtszuständen in solchen oxydischen Systemen mit verschiedenen Oxydationsstufen sehr kompliziert, weil die Gasphase hier eine wichtige Rolle spielt. Z.B. steht bei festgelegter Temperatur und Zusammensetzung der Phase mit dieser ein definierter Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht. Umgekehrt erzwingt ein von außen aufgebrachter Sauerstoffpartialdruck eine bestimmte Phasenzusammensetzung.

Diese beim System Fe-O herrschenden Verhältnisse wirken sich selbstverständlich auch auf das Dreistoffsystem Fe-Al-O aus. Diese Auswirkung wird deutlich, wenn man die vier in Abb. 5 dargestellten Phasendiagramme von Muan et al (10) betrachtet. Das Dreistoffsystem wird hier wegen der besseren Übersicht als pseudobinär dargestellt.

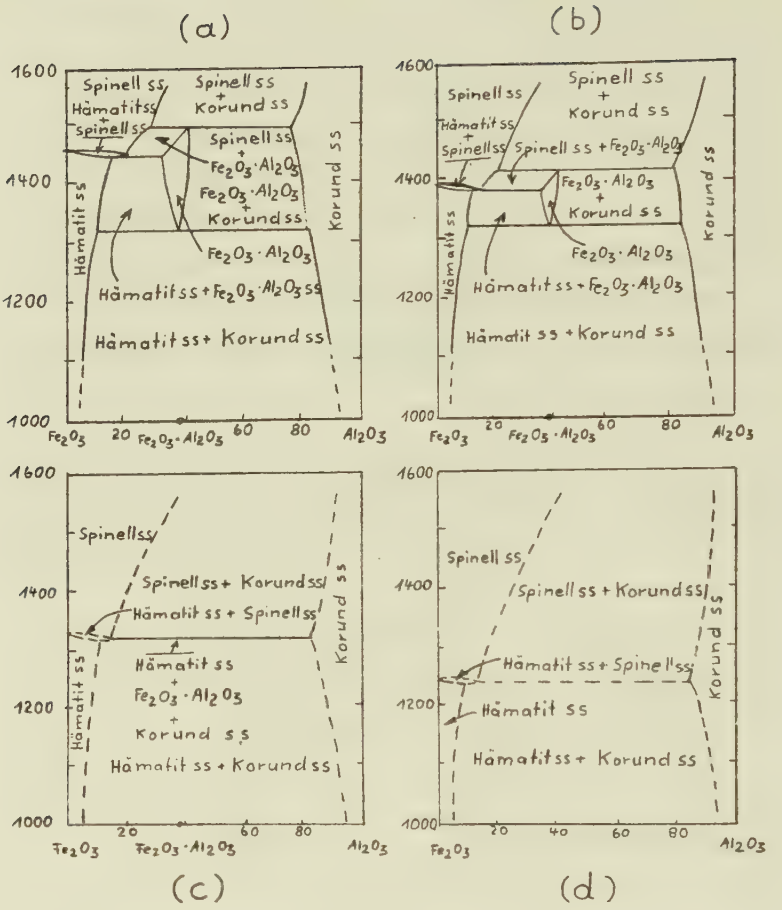


Abb. 5: Einfluß des O_2-Partialdruckes auf das Zustandsverhalten im System Al_2O_3-Fe_2O_3 nach Muan et al (10). Die Bilder (a), (b), (c) und (d) zeigen die Phasendiagramme bei 1, 0.2, 0.03 und ~0.028 Atm.-Sauerstoffpartialdruck

Man kann hier sehen, daß die verschiedenen Phasen bei verschiedenem Sauerstoffpartialdruck verschieden große Zu-

standsbereiche einnehmen. So ist z.B. das Zweiphasenfeld Fe_2O_3 . Al_2O_3 + Korundmischkristalle (bei 1400°C und 40 - 80 % Al_2O_3) in Bild a bei 1 Atm. Sauerstoffpartialdruck sehr groß, nimmt aber mit fallendem O_2-Partialdruck (Bilder b und c) ab und verschwindet bei 0,03 Atm. O_2-Partialdruck ganz. Ebenso schiebt sich die Sättigungsgrenze für $(Al, Fe)_2O_3$-Mischkristalle mit fallendem Sauerstoffpartialdruck nach niedrigen Fe_2O_3-Gehalten. So liegt die maximale Mischbarkeit für Fe_2O_3 in Al_2O_3 bei 1 Atm. Sauerstoffpartialdruck und 1480°C bei 22 Mol% (Bild a), während sie bei 0,03 Atm. Sauerstoffdruck und 1290°C bei nur 17 Mol% (Bild c) liegt. Gemeinsam zeigen diese Diagramme (Abb. 3), daß zwischen Al_2O_3 und Fe_2O_3 keine lückenlose Mischkristallbildung existiert, und daß bei Raumtemperatur die Aufnahmefähigkeit der einen Phase für die zweite gering ist. Die große Mischungslücke im System Al_2O_3-Fe_2O_3 ist seit langem bekannt (11, 12, 13). Sie wurde durch neuere Arbeiten bestätigt (10, 14, 15, 16, 17, 18). Die Angaben über die Breite der Mischungslücke schwanken zwischen 12 bis 24 Mol% Löslichkeit von Fe_2O_3 in Al_2O_3 und 16 bis 28 Mol% Löslichkeit von Al_2O_3 in Fe_2O_3.

Die Darstellungen der für die bei den bisherigen Untersuchungen benötigten Al_2O_3-Fe_2O_3-Mischphasen erfolgte durch Sinterung von Al_2O_3-und Fe_2O_3-Pulvern bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten. Es ist aber fraglich, ob die Sinterbedingungen bei so hoch schmelzenden und so schlecht diffundierenden Partnern wirklich zu echten und nicht zu verfahrensbedingten scheinbaren Gleichgewichten führen können.

III Eigene Versuche zur Einkristallzüchtung von Fe-haltigen Korunden mit dem Verneuil-Verfahren

1) Einführung

Der Schmelzpunkt des reinen α-Al_2O_3 liegt bei 2050°C. Für die Züchtung von Fe-haltigen Korund-Einkristallen ist demnach ein solches Zuchtverfahren zu wählen, das die Möglichkeit bietet, eine Schmelze über mehrere Stunden konstant auf einer Temperatur von etwa 2100°C zu halten. Die üblichen Kristallzuchtverfahren, bei denen die Nährsubstanz in einem Schmelztiegel, der sich in einem Widerstandsofen befindet, aufgeschmolzen wird, scheiden wegen des hohen Schmelzpunktes des Korunds bzw. wegen der geringen Resistenz der meisten Tiegelmaterialien bei diesen hohen Temperaturen aus. Es empfiehlt sich somit ein tiegelfreies Verfahren. Als solches kommt das Verneuil-Zuchtverfahren in Betracht.

Dieses Flammenschmelzverfahren ist weit verbreitet. Es wurde 1891 von A. Verneuil (19, 20) für die Herstellung synthetischer Rubine entwickelt und heute noch zur Kristallzüchtung von hochschmelzenden Oxyden, die z.B. für technische Anwendungen und Schmuckzwecke verwendet werden, genutzt.

Die Bedeutung, die Rubine (Al_2O_3:Cr) als Laserkristalle gewonnen haben, führten zu einer Weiterentwicklung und Verbesserung der Kristallzuchttechniken, sowie zur Vertiefung der Kenntnis des Wachstumsvorgangs im Verneuil-Verfahren.

Das Grundprinzip des Verneuil-Verfahrens besteht darin, daß ein sehr feines Kristallpulver in kleinen Mengen kontinuierlich in einem vertikalen Knallgasgebläse aufgeschmolzen wird und das geschmolzene Pulver auf einem hochschmelzenden Träger oder Impfkristall als Einkristall erstarrt. Dabei sind folgende Bedingungen zu beachten:

a) Das Kristallpulver sollte eine Korngröße von 25 μ nicht überschreiten, da sonst die Körner bei der kurzen Fallzeit durch die Flamme nicht vollständig aufgeschmolzen werden.

b) Der Feuchtigkeitsgehalt des Pulvers sollte so gering wie möglich sein, um Klumpenbildung und Brikettierung zu vermeiden.

c) Das Pulver sollte überwiegend aus α-Korund bestehen, damit sich der exotherme Übergang vom kubischen γ-Korund in den hexagonalen α-Korund, der bei etwa 1000°C stattfindet, nicht störend auf den Kristallisationsprozeß auswirkt.

d) Die technischen Parameter wie Pulverzufuhr, Gaszufuhr und Ziehgeschwindigkeit, müssen während des Züchtens optimal aufeinander abgestimmt und möglichst konstant gehalten werden, um Kristallfehler und innere Spannungen der Kristalle zu vermeiden.

Der Vorteil des Verneuil-Verfahrens liegt im tiegelfreien Arbeiten. Dies ist besonders bei der Züchtung von hochschmelzenden Substanzen ein entscheidender Vorteil; denn bei Temperaturen von 2000°C und darüber reagieren

mit Ausnahme von Iridium nahezu alle der in Frage kommenden Tiegelmaterialien mit der Schmelze. Weiterhin ist die erreichbare und einsetzbare Temperatur nur von der Höhe der Verbrennungstemperatur des verwendeten Gases, nicht aber von der Beständigkeit von Heizleitern, Heizrohren oder Tiegeln abhängig. Da statt der Knallgasflamme auch z.B. Plasmaflammen eingesetzt werden können, ist jedes Material mindestens schmelzbar. Weiterhin können durch Keimkristalle orientierte Kristalle hergestellt werden. Andererseits lassen sich aber auch Kristalle züchten, für die man noch keinen Keimkristall hat. Weiterhin läßt sich das Größenwachstum in gewissen Grenzen beeinflussen, was bei anderen Verfahren meistens auf sehr große Schwierigkeiten stößt. Dazu geht das Kristallwachstum relativ schnell vor sich und kann in weiten Grenzen nach Belieben gesteuert werden.

Nachteil des Verneuil-Verfahrens ist, daß damit nur Kristalle aus Verbindungen hergestellt werden können, welche durch die verwendeten Brenngase nicht angegriffen werden. Sehr unbefriedigend ist bei allen bisher eingesetzten Verneuil-Apparaturen die stoßweise Pulverzufuhr, weil dadurch der Kristall nicht kontinuierlich, sondern stufenweise wächst.

Durch die stoßweise Pulverzufuhr wird der wachsende Kristall auch ständig periodischen Temperaturschwankungen ausgesetzt, welche unterschiedliche Abdampfraten der dem Pulver zugemischten farbgebenden Substanzen zur Folge haben. Dies führt, neben anderen Ursachen, wie Verunreinigungen der Pulver und der Gase, Schwankungen im Eingangs-

gasdruck, Schwierigkeiten beim Einbau von farbgebenden Fremdionen mit unterschiedlichen Ionenradien usw. zu ausgeprägten und teilweise untereinander verschlungenen Farbstreifen. Die Farbstreifen nennt man auch 'Anwachsstreifen'. Aber nicht nur das Abkühlen der Flamme durch den stoßweise ankommenden Pulverstrom ruft Temperaturschwankungen hervor, sondern auch die ständigen kleinen Gasdruckschwankungen, welche ihre Ursache in der ruckartigen Bewegung des Pulverbehälters haben. Neben dem Auftreten von Farbstreifen führen die ständigen Temperaturschwankungen zu starken thermischen Spannungen im wachsenden Kristall.

Die Flammen- und Ofengeometrie bedingt einen großen und uneinheitlichen Temperaturgradienten. Von Shiroky (21) wurden Korunde in einem Verneuil-Ofen gezüchtet und während des Wachstums die Steilheit des axialen Temperaturgradienten ermittelt (Abb. 6).

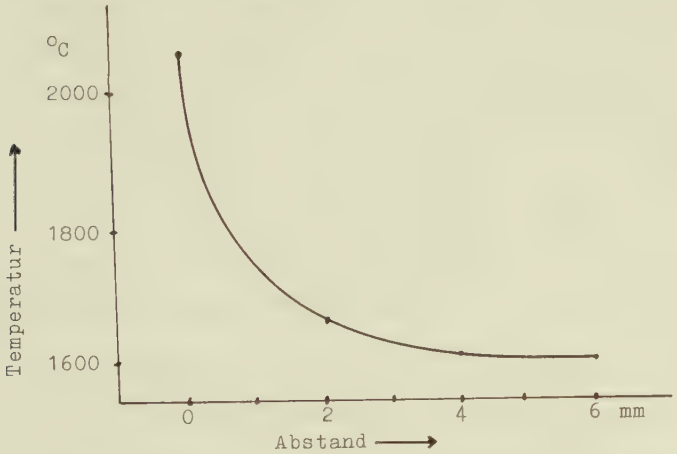


Abb. 6: Temperaturabfall von der Schmelzkuppe entlang des Kristalls

Entlang des Kristalls entsteht ein beachtlicher Temperaturunterschied zwischen Schmelzkuppe und Keim. In horizontaler Richtung ist der Temperaturgradient nicht mehr einheitlich anzugeben, da die bei allen bekannten Verneuil-Öfen in der Schmelzzone angebrachte Beobachtungsöffnung eine völlig freie Temperaturabstrahlung des wachsenden Kristalls in dieser Richtung ermöglicht. Bei Betriebstemperaturen von über 2000°C ist diese Wärmeabstrahlung beachtlich. Andererseits steht der Teil des Kristalls, welcher der Beobachtungsöffnung abgewandt ist, der sehr heißen Ofenwand gegenüber. Dieses uneinheitliche Temperaturgefälle sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung ist offensichtlich einer der Hauptnachteile der Verneuil-Öfen. Eine unmittelbare Folge davon ist, daß Korunde ohne thermische Nachbehandlung mechanisch nicht bearbeitet werden können, es sei denn, man spaltet sie vorher in zwei Hälften.

2) Herstellung des Ausgangsmaterials

Die Eigenschaften (Korngröße, Feuchtigkeitsgehalt, Agglomeration etc.) des zur Verneuil-Züchtung verwendeten Pulvers haben entscheidenden Einfluß sowohl auf den Züchtungsvorgang als auch auf die Qualität der erhaltenen Kristalle. Da das Pulver in sehr kurzer Zeit durch die Flamme fällt, muß es äußerst fein sein, um aufgeschmolzen zu werden. Es darf jedoch auch nicht zu fein und locker sein, da es sonst zur Klumpenbildung neigt und dann nur teilweise das Schwingsieb passiert.

Für die Ermittlung des günstigsten Ausgangspulvers für die Verneuil-Synthese von Korund - sowie $(Al, Fe)_2O_3$-Mischkristallen - wurden Züchtungsversuche mit Pulvern verschiedener Fabrikate durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß alle auf dem Markt erhältlichen Al_2O_3-Pulver entweder zu große Korngröße besaßen oder aber viel zu fein und locker waren. Es ergab sich, daß eine kontinuierliche Pulverzufuhr bei der Züchtung nur gewährleistet war, wenn die Korngröße des Pulvers zwischen 10 und 50 μ lag. Aufgrund der bei den Vorversuchen gewonnenen Erkenntnisse wurden für die Züchtung feindisperse homogene Al_2O_3-Fe_2O_3-Pulvergemische von höchster chemischer Reinheit und optimaler Korngröße nach einem besonderen Verfahren aus Alaun selbst hergestellt (s.S.20-21).

Das Aluminiumoxyd kommt in mehreren Modifikationen vor (vgl. Tab. 3). Für unsere Betrachtung sind jedoch nur zwei davon wichtig:

a) die bei Raumtemperatur stabile rhomboedrische α-Al_2O_3-Modifikation und

b) die oberhalb 1000°C stabile kubische γ-Al_2O_3-Modifikation.

Tab. 3: Modifikationen und Korngrößen des während der Zersetzung von $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ entstehenden Al_2O_3 in Abhängigkeit von Temperzeit (Dauer) und Temperatur (nach Henry und Kelly (22))

Zersetzung		Phase		Durchschnittl. Korngröße μ
Dauer h	Temperatur °C	primär	sekundär	
2	1000	γ	η	0,005
2	1100	γ	η	0,0055
20	1100	δ	υ	0,01
2	1150	δ	υ	0,007
23	1150	α	-	0,1
2	1200	α	-	0,1

Die Umwandlung $\gamma \dashrightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ ist exotherm. Die Umwandlungsenthalpie ΔH beträgt nach v. Wartenberg (23) 20,6 kcal/Mol.

Für die Verneuil-Züchtung hat sich α-Al_2O_3 als günstiger erwiesen als γ-Al_2O_3. Diese Tatsache konnte durch eigene Beobachtungen bestätigt werden:

1. Vorversuche mit α-Al_2O_3 und γ-Al_2O_3 ergaben, daß α-Al_2O_3 als Ausgangsmaterial für die Verneuil-Züchtung von Korund-Einkristallen geeigneter ist als γ-Al_2O_3, da γ-Al_2O_3-Pulver hygroskopisch ist und damit große Neigung zur Klumpenbildung besitzt, wodurch die Substanz-

zufuhr verschlechtert, die Schmelze unterkühlt und das Kristallwachstum gestört wird.

2. γ-Al_2O_3 wandelt sich bei T $\geq$ 1000°C in α-Al_2O_3 um.

Diese Umwandlung bringt wegen der positiven Wärmetönung lokale Temperaturerhöhungen in der Flamme und auf der wachsenden Kristallfläche mit sich. Diese führen bei Dotierung mit Fe_2O_3 zu unterschiedlich starker Verdampfung über dem Kristallquerschnitt. Kristalle, die mit γ-Al_2O_3 oder γ-Al_2O_3-haltigem α-Al_2O_3 gezüchtet wurden, zeigten häufig rhythmische Kristallisationserscheinungen wie z.B. Anwachsstreifen, die auf die $\gamma \longrightarrow \alpha$-Umwandlung zurückgeführt werden können. Oft kommt es zu einem Wärmestau auf der Schmelzkappe, der nur dadurch abgebaut werden kann, daß ein Teil der Gesamtschmelze verdampft. Dabei verdampfen vor allem die leichter flüchtigen Bestandteile (in unserem Falle Fe). Nach Abbau des Wärmestaus kann der Kristallisationsvorgang weiter fortschreiten. Nach einer gewissen Zeit bildet sich wieder ein neuer Wärmestau etc. Dieser Vorgang wird durch auftreffendes überhitztes Pulver sehr stark begünstigt. Wenn die $\gamma \longrightarrow \alpha$-Umwandlung erst auf der Schmelzkuppe stattfindet, ist die Verdampfung des Fe besonders stark.

Nach eigenen Erfahrungen muß das Alaunausgangspulver ziemlich lange geglüht werden (ca. 5 Stunden), um weitgehend strukturreines α-Al_2O_3-Pulver zu erhalten. Dabei wächst die Korngröße stark an ($> 25\ \mu$). Es besteht dann die Gefahr, daß die Körner beim Durchlaufen der Flamme nicht mehr richtig aufgeschmolzen werden können. Der

Glühprozeß muß deshalb mit größter Sorgfalt durchgeführt und nach einer bestimmten Zeit unterbrochen werden, um ein in Korngröße und Strukturreinheit optimales Produkt zu erhalten. Beim Glühen des Pulvers muß dafür gesorgt werden, daß die bei der thermischen Zersetzung der Alaune entstandenen Gase den Glühraum leicht und schnell verlassen können, da sonst Restgase im Pulver zurückbleiben, die nach dem Erkalten zusammen mit Luftfeuchtigkeit zu Klebrigkeit führen. Das Abkühlen und Lagern des geglühten Pulvers wurde deshalb in trockener Atmosphäre durchgeführt, um eine Beeinträchtigung des Zuchtprozesses durch Feuchtigkeit zu verhindern.

Als Ausgangssubstanzen für die Herstellung der $(Al, Fe)_2O_3$-Pulver wurde Ammoniumaluminiumsulfat p.a. und Ammoniumeisensulfat p.a. der Firma Merck-AG, Darmstadt, verwendet.

Typenanalyse des Ammoniumaluminiumsulfat:

$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$	Min.	99,0000 %
$Cl + NO_3$	Max.	0,0015 %
Schwermetalle (als Pb)	"	0,0010 %
Fe	"	0,0002 %
Mn	"	0,0005 %
Cr	"	0,0005 %
Ca + Na + K	"	0,0600 %

Typenanalyse des Ammoniumeisensulfat:

$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$	Min.	99,0000 %
$Cl + NO_3$	Max.	0,0015 %
Fe^{II}	"	0,0010 %
Mn	"	0,0002 %
Cr	"	0,0005 %
Ca + Na + K	"	0,0600 %

Die auf die Zusammensetzung der $(Al, Fe)_2O_3$-Mischkristalle umgerechneten Mengen Ammoniumeisenalaun und Ammoniumaluminiumalaun wurden eingewogen, gut gemischt, in Wasser gelöst und eingedampft. Der Rückstand wurde in einer Quarzschale langsam erwärmt. Schon bei Temperaturen unter 100°C schmolz das Alaungemisch im eigenen Kristallwasser. Durch weitere Temperaturerhöhung der Alaunschmelze wurde das Wasser ausgetrieben und durch die damit verbundene Siedebewegung die Mischung laufend gut durchgerührt. Damit war nach dem Wasseraustritt die Gewähr für eine innige Vermischung des zurückgebliebenen Ammoniumeisen- und Ammoniumaluminiumsulfats gegeben. Durch weitere Temperaturerhöhung auf 850°C zerfielen die Sulfate unter Abgabe von NH_3 und SO_3 und Bildung von Fe^{III}-haltigem γ-Al_2O_3. Das hochdisperse Pulvergemisch wurde dann fünf Stunden lang bei 1150°C geglüht und anschließend ohne vorheriges Senken der Temperatur dem Ofen entnommen. Die Korngröße des erhaltenen Pulvers betrug nach mikroskopischer Bestimmung etwa 10 bis 30 μ. Damit waren die an die Nährsubstanz für Verneuil-Züchtungen gestellten entscheidenden Bedingungen erfüllt: Homogenität, weitgehende Strukturreinheit, optimale Korngröße und höchste chemische Reinheit.

3) Zuchtapparatur und Zuchtprozeß

Für die durchzuführende Züchtung stand zunächst eine Verneuil-Apparatur des Instituts nach Neuhaus, Richartz und Lieberts (24, 25) zur Verfügung (Abb. 7).

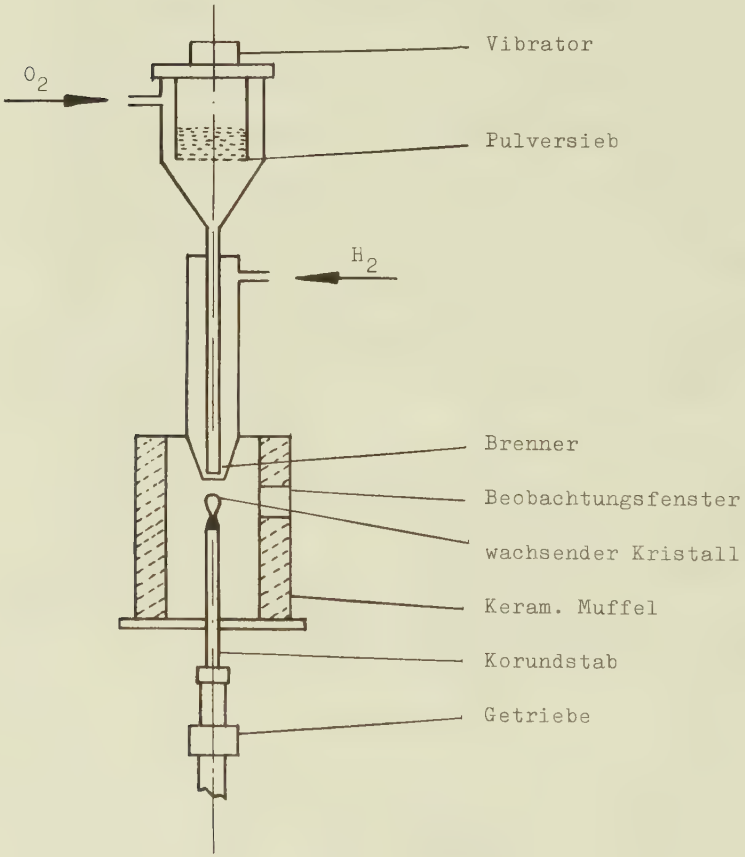


Abb. 7: Schematische Darstellung der Verneuil-Zucht-apparatur

a) Die Verneuil-Apparatur

Die Verneuil-Apparatur besteht aus folgenden Hauptteilen:

1. dem Substanzbehälter mit Schüttelvorrichtung,
2. dem Knallgasbrenner, umgeben von einer Schamottemuffel,
3. den Gasdruckminderern und Ventilen,
4. dem vertikal bewegbaren Kristallträger.

Der Substanzbehälter, dessen Boden aus einem feinmaschigen Sieb besteht, wird durch einen regelbaren elektromagnetischen Vibrator geschüttelt. Durch die Vibrationen gelangt das feinkörnige Ausgangsmaterial ($< 40\ \mu$) aus dem Substanzbehälter in den Sauerstoffstrom und damit in die Gasflamme, wo es aufgeschmolzen wird.

Die Brennerzuleitung besteht aus zwei konzentrischen Rohren. Durch das äußere Rohr wird Wasserstoff geleitet, durch das innere Sauerstoff. Das innere Rohr erweitert sich am oberen Ende und umschließt den Substanzbehälter. Das untere Ende der konzentrischen Rohre ist als Brenner ausgebildet (sog. Daniell'scher Hahn), bei dem die Mischung der beiden Gase erst unmittelbar an der Brennstelle selbst erfolgt. Wegen der Ausbildung der Düsen brennt die Flamme sehr ruhig, da die auftretenden Gasströmungen stets laminar sind. Die Flammentemperatur wird durch drei hintereinander geschaltete Gasdruckminderer eingestellt und konstant gehalten. Die Gaszufuhrmengen werden durch einen Durchflußmesser (Rotameter) kontrolliert. Zur Konstanthaltung der Temperatur und Abschirmung der Wärmestrahlung

nach außen ist der Flammenraum von einem Schamotterohr umgeben, dessen zylindrische Wand eine Beobachtungsöffnung besitzt.

Als Kristallträger dient ein etwa 20 cm langer Schamotte- oder Sinterkorundstift. Er liegt in der Achse des Brenners. Ein Zahntrieb ermöglicht das Heben und Senken des Kristallträgers. Auf diese Weise kann während des Wachstums des Kristalls die Kopffläche der Zuchtbirne immer im gleichen Bereich der Flamme gehalten werden.

b) Durchführung der Züchtung

Mit Hilfe des Zahntriebs wurde der Kristallträger so eingestellt, daß seine Spitze von der Brennermündung einen Abstand von etwa 6 - 8 cm besaß. Es wurde Wasserstoff zugeführt und an der Unterseite des keramischen Ofens angezündet. Danach wurde langsam Sauerstoff zugeführt, so daß eine völlig ruhig brennende Knallgasflamme entstand. Die Sauerstoffzufuhr wurde langsam weiter erhöht, bis der Kristallträger an der Spitze weiß glühte. Dann wurde der Vibrator angestellt, so daß Pulver durch die Knallgasflamme fiel und sich auf dem Kristallträger ein Sinterkegel bildete (die Temperatur des Kristallträgers lag unterhalb des Schmelzpunktes des Schmelzgutes). Der Sinterkegel wuchs in die Flamme hinein bis seine Spitze eine Temperatur erreichte, die über dem Schmelzpunkt des Kristallpulvers lag. Die Sinterspitze schmolz auf und bildete eine Schmelzperle von etwa 1 - 2 mm Ø.

Um Kristallwachstum zu erreichen, mußte der Keimhalter

gesenkt werden. Dabei wuchsen von der Sinterspitze her zahlreiche Keimkristalle in die Schmelzperle hinein. Um einen Einkristall zu erhalten, mußte deshalb eine Keimauslese durchgeführt werden. Die Keimauslese wurde erreicht durch "Enghalszüchtung", d.h. es wurde die Substanzzufuhr gedrosselt und bei geeigneter Flammenführung der Keimträger langsam gesenkt, so daß nur ein Bereich mit einem Durchmesser von 1 - 2 mm und damit nur ein einziger Kristall weiterwuchs (vgl. Abb. 8).

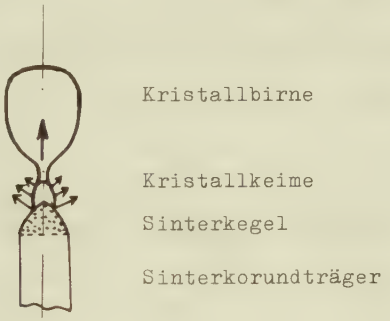


Abb. 8: Keimauslese und Impfung beim Verneuil-Zuchtverfahren

Nach der Keimauslese wurde die Pulver- und Gaszufuhr wieder vergrößert, so daß sich der Kristall langsam verbreiterte. Sobald er den gewünschten Durchmesser erreicht hatte, wurden die Substanzzufuhr- und Absenkgeschwindigkeit so geändert und eingestellt, daß der Durchmesser konstant blieb und eine zylindrische Form erhielt. Da-

bei wuchs der Zuchtkörper unter möglichst konstanten Bedingungen (Flammentemperatur, Substanzzufuhr, Senkung) in Längsrichtung, bis er die gewünschte Länge erreicht hatte. Die Wachstumsgeschwindigkeit lag bei etwa 8 mm/h. Die Gasdurchflußmenge betrug etwa 1500 l/h für Wasserstoff und 500 l/h für Sauerstoff. Bei zahlreichen Zuchtversuchen unter verschiedensten Bedingungen ergab sich, daß gerade die eben genannten ein Optimum an Homogenität und Perfektion gewährleisteten. Abb. 9 zeigt als Beispiel Wachstumsmorphologien, die bei Variation der Zuchtbedingungen bei den eigenen Züchtungen von Al_2O_3 beobachtet wurden.

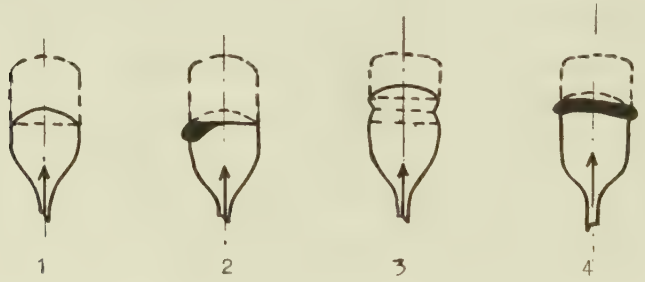


Abb. 9: Wachstumsmorphologien bei schwankenden Zuchtparametern

1. Kristallwachstum bei optimalen und konstanten wachstumsbedingungen,
2. Kristallwachstum bei zu hoher Flammentemperatur,
3. Kristallwachstum bei schwankender Gaszufuhr,
4. Kristallwachstum bei schwankender Pulverzufuhr.

c) Wachstumsvorgang

Das gleichmäßig herabrieselnde, feine Al_2O_3-Pulver wurde, wie beobachtet werden konnte, während des Fallens in der heißen Flamme bereits zum Teil zu kleinsten Schmelzkügelchen aufgeschmolzen, zum Teil bildeten sich Hohlkügelchen von 10 bis 100 mμ Durchmesser. Das Schmelzgut fiel auf die Kristallkuppe, die sich im unteren Teil der Flamme befand, so daß lediglich die Stirnfläche des Kristalls geschmolzen war. In dem Maße, wie die Kristallkuppe durch die Aufnahme herunterfallender Schmelzkügelchen nach oben wuchs, mußte der Kristall abgesenkt werden. Durch direkte und sorgfältige Beobachtung des Kristalls ließ sich dieser Vorgang manuell steuern, so daß die Erstarrungsfront stets auf der gleichen Höhe blieb. Zwischen der Erstarrungsfront und der Kristallkuppe, die für günstiges Kristallwachstum leicht konvex sein soll (26, 27), befindet sich der Schmelzfilm (s.Abb. 10).

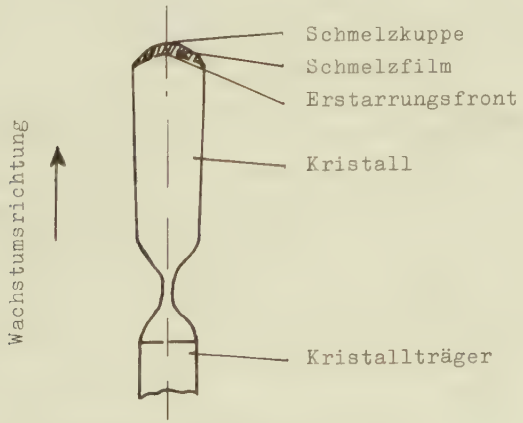


Abb. 10: Schnitt durch einen Verneuil-Korund

Dieser auf der Kristallkuppe befindliche Schmelzfilm war wegen des steilen axialen Temperaturgradienten (21) nur von geringer Dicke. Da bei der Verneuil-Synthese die genaue Kenntnis der Schmelzfilmdicke eine wesentliche Voraussetzung für das Verständnis des Aufschmelz- und Kristallisationsvorgangs sowie der Homogenität und Perfektion des Kristalls ist, wurde diese Größe in zahlreichen Arbeiten untersucht. Sie variiert nach Literaturangaben zwischen 100 mμ (29, 30) und 1 mm Dicke (27). Neuere und genauere Untersuchungen von Grabmeyer (28) an Rubinkristallen ergaben eine Schmelzfilmdicke von nur 20 mμ. In diese dünne Schmelzhaut, der Mutterphase des Wachstumsprozesses, die sich ihrerseits durch Pulverzufuhr von der Flammenseite her gleichmäßig ergänzt, schiebt sich die Wachstumsfront laufend vor. Nach Neuhaus (29) gelten für diese Schmelzschicht bei stationären Wachstumsbedingungen folgende Temperaturbedingungen (s. Abb.11): Die Flammenzone und die oberen Schichten der Schmelzhaut sind heißer als T_S. Der Zuchtkörper ist bis zur Phasengrenze fest-flüssig hin kälter als T_S.

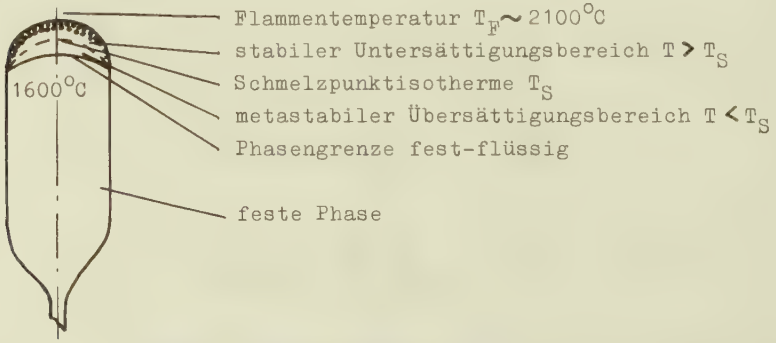


Abb. 11: Die Temperatursättigungsbedingungen einer Verneuil-Schmelzbirne während des Wachstums

Zwischen der Phasengrenze fest-flüssig und der Oberfläche der Schmelzhaut und etwa parallel zu letzterer muß also eine Isothermenfläche mit $T = T_S$ liegen, die Schmelzpunktisotherme. Unterhalb dieser Isotherme ist $T < T_S$, besteht also eine Unterkühlung bzw. Übersättigung. Oberhalb dieser Isotherme ist $T > T_S$, liegt also Überhitzung bzw. Übersättigung vor. Letztere Schichten der Schmelzhaut sind somit als Schmelze stabil, erstere metastabil. Nur dieser der Phasengrenze fest-flüssig unmittelbar anliegende metastabile Übersättigungsbereich der Schmelzhaut ist für das eigentliche Einkristallwachstum maßgeblich. Die Dicke dieses Bereichs ist $<<$ 20 mμ (28).

Die axiale Komponente des Temperaturgradienten (Abb.6) weist ein starkes Gefälle entlang der Kristallachse von der Schmelzkuppe zum Sinterkegel und Kristallträger auf. Infolge der laufenden konstanten Substanzzufuhr zur Schmelzkuppe einerseits und der stetigen Kühlung von unten her andererseits herrscht ein quasi stationärer Zustand. Dieser muß durch gleichförmiges, langsames Absenken des Kristalls während des gesamten Wachstumsvorgangs aufrechterhalten werden, insb., wenn fehlerarme oder in der Dotierung homogene Kristalle entstehen sollen. Die zunächst auf der Schmelzkuppe des Kristalls gebildete "Schmelzkügelchenschicht" (Abb. 11) rückt durch weitere "Kügelchen" vor und fließt zu einer homogenen Schicht zusammen. Wesentlich ist, daß dies vor Erreichen der Zone mit $T \leq T_S$ erfolgt.

Die gerundete Wachstumsfront, die beim Verneuil-Pro-

zeß immer beobachtet wird, ist auf die Richtung des Wärmegefälles an der Phasengrenze fest-flüssig, auf die Wärmeleitfähigkeit des Kristalls, die Temperaturverhältnisse im Ofenraum und die Viskosität der Schmelze zurückzuführen. Die dünne viskose Schmelzhaut schließt einen merklichen tangentialen Transport und damit ein makroskopisches Flächenwachstum aus. Das Wachstum folgt der Richtung des maximalen Wärmegefälles senkrecht zur Auflagefläche des Keimes. Die Kristalle haben deshalb eine Birnenform mit rundem Querschnitt (Korund), die der Kreissymmetrie der den wachsenden Kristall umhüllenden Flamme entspricht. Beim Spinell, der gegenüber dem Korund eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzt, wird häufig ein gerundet-Vierzähliger Querschnitt beobachtet. Die gerundete Wachstumsfront führt bei Dotierungen zwangsläufig zu radialen Inhomogenitäten in Querschnitten senkrecht zur Kristallachse.

Bei freier Keimauslese wachsen die Korundbirnen in einer Richtung, die mit der optischen Achse einen Winkel von 50 - 80° bildet (31). Bei Keimvorlage ist die Orientierung des Keimes maßgebend für die Orientierung der Birne.

d) Wachstum und Verteilung

Bei der Verneuil-Züchtung von Fe-haltigen Al_2O_3-Einkristallen ist nach der Wachstumstheorie mit dem Auftreten von Kristallfehlern zu rechnen, z.B. Einbau- und Verteilungsinhomogenitäten, die die Züchtung von Kristallen,

die für optische Untersuchungen etc. brauchbar sind, sehr erschweren oder sogar unmöglich machen können.

Einbau und Verteilung der Gastphase Fe_2O_3 bzw. Fe in das Al_2O_3-Wirtgitter sind von den Gleichgewichtszuständen, die zwischen den festen und geschmolzenen Phasen bestehen, und von der Zuchtmethode und den Zuchtbedingungen abhängig (32). Beim Verneuil-Verfahren liegen besondere Verhältnisse vor, die von den üblicherweise beschriebenen Verhältnissen der Zieh- und Senkverfahren abweichen und eine neue Überlegung notwendig machen.

Hinsichtlich der Verteilung der Gastphase lassen sich drei verschiedene Verteilungskoeffizienten definieren (vgl. auch Abb. 12):

k_0: Gleichgewichtsverteilungskoeffizient

k_{eff}: effektiver Verteilungskoeffizient

k^*: Grenzschichtverteilungskoeffizient

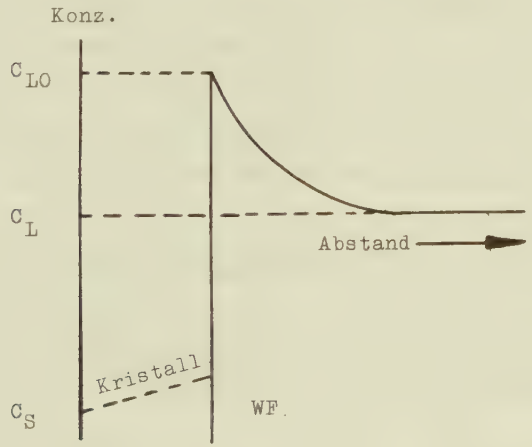


Abb. 12: Konzentration der Gastphase vor der Wachstumsfront (WF) für $k < 1$

C_{LO} = Konzentration der Gastphase an der Phasengrenze

C_L = Konzentration der Gastphase in der Hauptschmelze

C_S = Konzentration der Gastphase im Kristall

Für sie gilt:

$k_0 = C_S/C_L$, $v = 0$ (TC-Diagramm)

$k_{eff} = C_S/C_L$, $v = v$ (s. Abb. 12)

$k^* = C_S/C_{LO}$, $v = v$ (s. Abb. 12)

mit v = Wachstumsgeschwindigkeit.

Bei einer Mischkristallzüchtung, bei der das gesamte Ausgangsmaterial aufgeschmolzen ist und ein Teil auskristallisiert (Czochalski-, Nacken-Kyropolus-, Stockbarger-Bridgmann-Verfahren etc.), folgt die Zusammensetzung des wachsenden Kristalls zwangsläufig der Soliduskurve des Phasendiagramms. Bei Mischkristallen eines Systems mit einem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten $k_0 < 1$ findet deshalb im allgemeinen eine Anreicherung , bei solchen mit $k_0 > 1$ eine Verarmung an Gastphase in Wachstumsrichtung der Zuchtkörper statt. Die Züchtung führt demnach meist zu Zuchtkörpern, die in Bezug auf die Konzentration der eingebauten Gastphase in Wachstumsrichtung inhomogen sind. Die effektive Verteilung der Gastphase ist nach Burton-Prim-Slichter (33) weiterhin von der Wachstumsgeschwindigkeit v und den Diffusionsverhältnissen (D = Diffusionskoeffizient der Gastphase in der Schmelze $\approx 10^{-4}$ bis 10^{-5} cm^2/sec, δ = Dicke der Diffusionsschicht vor der Wachstumsfront $\approx 10^{-1}$ bis 10^{-3} cm) abhängig:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0)e^{-\frac{v \cdot \delta}{D}}}$$

Nach dieser Gleichung spielen verschiedene Faktoren eine Rolle, die unterschiedliche Einbautendenzen bewirken können.

Beim Verneuil-Verfahren besitzt das Schmelzreservoir im Gegensatz zu herkömmlichen Zuchtverfahren ein sehr geringes Volumen, das ständig bespeist wird. Es besteht aus dem sehr dünnen Schmelzfilm (s.S. 28), dessen Dicke nach eigenen Beobachtungen von der Temperatur und der Zusammensetzung der Mischschmelze und damit der Viskosität der Schmelze abhängt. Das durch die Knallgasflamme zugeführte Material kristallisiert (gleichbleibende Filmdicke und Zuchtbedingungen vorausgesetzt) in dem Maße, wie es zugeführt wird, aus. Das System gleicht dadurch dem des schwimmenden Tiegels (34) oder dem Zonenverfahren (35).

Die longitudinale Verteilung der Gastphase in Verneuil-Kristallen hat deshalb einen Verlauf, der anders ist als bei Kristallen, die aus vollständig aufgeschmolzenen Schmelzen nach dem Zieh- oder Senkverfahren gezüchtet wurden, und sollte einer Verteilung gleichen, wie sie nach e i n e m Zonendurchgang beim Zonenverfahren bzw. nach dem Verfahren des schwimmenden Tiegels beobachtet wird. Es ist hiernach wegen der Verfahrensweise der Verneuil-Methode keine (oder nur eine sehr geringe) großräumige Verarmung oder Anreicherung der Gastphase in Wachstumsrichtung des Kristalls zu erwarten. Abb. 13 zeigt schematisch, wie die Verteilung der Gastphase im Wirtkristall bei der Verneuil-Züchtung (zum Unterschied von herkömmlichen Züchtungen) aussehen soll (Kurve b).

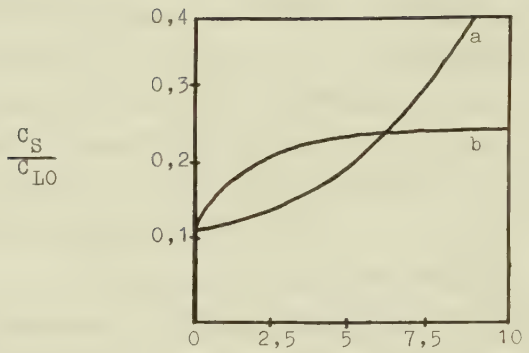


Abb. 13: Verteilung der Gastphase in Einkristallen ($k^* < 1$)
a) normale Züchtung (Tiegelmethode)
b) Verneuil-Züchtung

Voraussetzung für den Verlauf des Verteilungskoeffizienten, wie er in Abb. 13 (Kurve b) dargestellt wird, ist die Konstanthaltung der Wachstumsparameter während des gesamten Züchtungsvorgangs. Die Konzentration der Gastphase im Verneuil-Kristall ändert sich zu Beginn der Züchtung zunächst stark, bis sich ein bestimmter Verteilungskoeffizient eingestellt hat (gegeben durch die Dotierungssubstanz), bleibt dann aber praktisch während der ganzen Züchtung $\pm$ konstant. Diese durch Analogieschluß abgeleiteten Verhältnisse wurden durch die Beobachtungen bei den eigenen Züchtungen bestätigt.

Wegen des starken radialen Temperaturgradienten und der gekrümmten Wachstumsfront tritt bei den Verneuil-Kristallen

eine radiale inhomogene Verteilung der Gastphase auf. Sie war bei den eigenen Zuchtprodukten unterschiedlich stark ausgeprägt, so daß sie nur z.T. visuell beobachtet werden konnte. Dagegen wurden häufig Zonarbauten, d.h. mehr oder minder starke lokale Änderungen der Fe-Konzentration parallel zur Wachstumsfront beobachtet. Sie traten dann auf, wenn die Substanzzufuhr oder die Flammentemperatur (und damit die Wachstumsgeschwindigkeit) unregelmäßig waren. Abb. 14 zeigt als Beispiel einen Rubinkristall mit starkem Zonarbau.

Abb. 14: Starker Zonarbau bei einem nach dem Verneuil-Verfahren gezüchteten Rubin-Einkristall

4) Verbesserung der Verneuil-Apparatur

Mit der Apparatur (Abb. 7) wurden nach der beschriebenen Verfahrensweise zahlreiche Versuche unternommen, Einkristalle von Al_2O_3. Al_2O_3(Cr), Al_2O_3(Fe), $MgAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$(Fe) etc. zu züchten. Dabei stellte sich heraus, daß die Züchtung undotierter Korunde und Spinelle keine allzu großen Schwierigkeiten bereitete, daß dagegen aber die Züchtung von Fe-haltigen Kristallen nicht gelang. Es ließ sich eine Keimbildung und damit einkristallines Wachstum, wie z.B. von Al_2O_3(Cr), nicht durchführen. Die erhaltenen Produkte waren polykristallin und zeigten in sehr hohem Maße Inhomogenitäten, Spannungen und Sprünge. Ein Grund für das Auftreten dieser Fehler konnte in der Verneuil-Anlage selbst, insb. in den ungünstigen Temperaturverhältnissen des Ofenraumes, liegen. Aus diesem Grunde wurde die Anlage in einigen Punkten verbessert, um mögliche Fehler von der apparativen Seite her auszuschließen. Es wurden folgende Verbesserungen vorgenommen:

a) Um während der gesamten Züchtung eine gleichförmige Flamme halten zu können, mußte die Regulierbarkeit der Zufuhr von Brenngasen verbessert werden. Dies konnte durch eine Nachschaltung von Feindosierventilen zu den bereits vorhandenen Minderungsventilen erreicht werden.

b) Zur Vergrößerung des Flammenquerschnitts wurde die Sauerstoffdüse, die gleichzeitig Pulverfallrohr ist, von 3 mm auf 5 mm ∅ erweitert. Der bereits wachsende Kristall wurde dadurch mit angesintertem Oxyd ummantelt. Die dicke poröse Sinterschicht verringert die Wärmeabstrah-

lung und vermindert somit den axialen Temperaturgradienten.

c) Um eine maximale Ausnutzung der Flamme und bessere Isolierungswirkung zu erzielen, wurde eine neue Ofenisolation gebaut (vgl. Abb. 15).

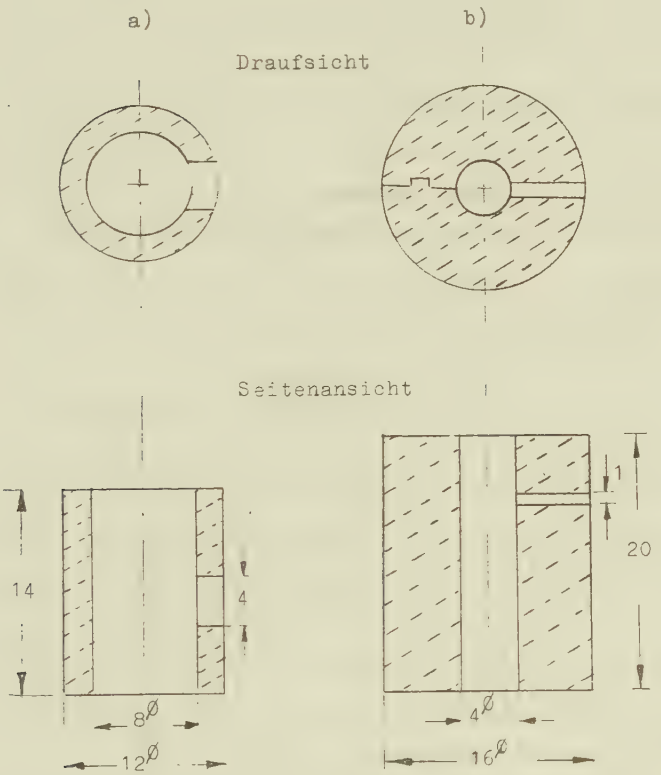


Abb. 15: a) Bisherige Ofenisolation
b) Verbesserte Ofenisolation

Die bisherige Ofenisolation (vgl. Abb. 14 a) bestand aus einem keramischen Rohr mit offenem quadratischem Fenster. Nachteile dieses Rohres sind das zu große Innenvolumen (im Verhältnis zur kleinen Flamme), die geringe Wandstärke (die keine genügende Isolation gewährleisten konnte) und das zu große offene Fenster, das eine starke Wärmestrahlung nach außen und dadurch ein inhomogenes Temperaturfeld im Ofeninnenraum erzeugte.

Die verbesserte Ofenisolation (vgl. Abb. 15 b) bestand dagegen aus zwei feuerfesten Keramikhalbschalen (mit Nut). Sie wurden durch Stahlfedern zusammengehalten, so daß sie bei Bedarf leicht auseinandergenommen werden können. An einer Nahtstelle der Halbschalen befand sich ein Fenster von 1 cm Ø, das es erlaubte, die Vorgänge im Ofeninnenraum zu beobachten. In dieses Fenster konnte während der Züchtung eine Platte aus durchsichtigem Korund eingesetzt werden. Die obere und untere Öffnung (4 cm Ø) wurden weitgehend durch den Brenner und Impfkristallhalter (+ Isolierung) ausgefüllt, so daß eine "Schornsteinwirkung" und dadurch Temperaturinhomogenität weitgehend vermieden wurde. Die neue Ofenisolation gewährleistete wegen ihres geringen Innendurchmessers und der starken Wandung eine geringe Wärmeabstrahlung, bessere Temperaturkonstanz und ein homogeneres Temperaturfeld. Sie verringerte deshalb die Temperaturgradienten im Kristall (Spannungen) und ermöglichte gleichzeitig ein Nachtempern bereits während der Züchtung.

5) Züchtung und Eigenschaften von Al_2O_3(Fe)

Mit der verbesserten Verneuil-Apparatur wurden wiederum zahlreiche Versuche zur Züchtung von Korunden und Spinellen, insb. von Fe-haltigen, durchgeführt. Dabei zeigte sich zunächst, daß die angebrachten Verbesserungen tatsächlich die Durchführung der Züchtung vereinfachten und bei Fe-freien Kristallen zu besseren Produkten führten. Die Züchtung von Fe-haltigen Kristallen blieb aber nach wie vor schwierig, auch dann, wenn sorgfältigst präparierte Ausgangspulver verwendet wurden (s. Kap. III-2). Die Zuchtparameter (Flammentemperatur, Gasdruck, Substanzzufuhr etc.) wurden mannigfaltig variiert. Jedesmal, wenn die Spitze des Sinterkegels aufgeschmolzen wurde (vgl. Kap. III-3 b), setzte sofort ein lebhaftes Sieden ein, und die leichtflüssige Schmelze (Viskosität < reines Al_2O_3) floß in den Sinterkegel hinein. Es erwies sich als äußerst schwierig, wenn nicht sogar unmöglich, aus der Spitze des Sinterkegels einen Keim zu ziehen. Die Schwierigkeit der Keimauslese wurde umgangen durch Benutzung eines Impfkristalls aus reinem Korund (~~2~~2 mm Ø, Länge 30 mm), der auf dem Kristallträger befestigt wurde. Zunächst wurde die Spitze des Keimkristalls aufgeschmolzen, dann die Pulverzufuhr eingeschaltet und gleichzeitig der Sauerstoffstrom langsam erhöht. Ein Weiterwachsen des reinen Korundkristalls als Fe-haltiger Korund konnte jedoch nur erreicht werden, wenn die Substanzzufuhr und die Wachstumsgeschwindigkeit sehr klein gehalten wurden und die Ausgangssubstanz weniger als 2 Mol% Fe_2O_3 enthielt. Bei höherem Fe_2O_3-Gehalt war einmal die Viskosität der Schmelze so gering und das Sieden so lebhaft, daß eine Züchtung praktisch

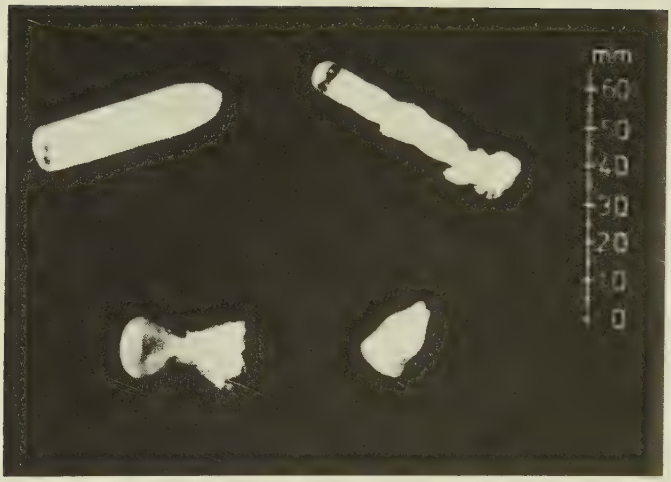
nicht mehr möglich war, zum anderen waren die entstandenen Züchtungsprodukte nicht mehr einkristallin.

Das Ergebnis der zahlreichen Züchtungsversuche mit Ausgangssubstanzen verschiedener Zusammensetzungen war insgesamt, daß sich Fe-haltige Korund-Einkristalle nur aus Pulvern züchten ließen, die weniger als 2 Mol% Fe_2O_3 enthielten. Die Qualität der Korundkristalle nahm im Bereich 0 - 2 Mol% Fe_2O_3 mit steigendem Fe_2O_3-Gehalt ab. Tab. 4 enthält die Zusammenstellung der Züchtungsversuche von reinen und Fe-dotierten Korunden.

Tab. 4: Zusammenstellung der gezüchteten reinen und Fe-dotierten Korundkristalle

Nr.	Ausgangsmischung Mol% Fe_2O_3	visuelle Farbe	Bemerkungen
1	α-Al_2O_3	farblos	klardurchsichtig einkristallin
2	" + 0,05 Fe_2O_3	"	" "
3	" + 0,1 "	"	" "
4	" + 0,5 "	"	klardurchsichtig polykristallin
5	" + 1,0 "	gelbgrünlich	durchscheinend homogen polykristallin
6	" + 2,0 "	"	" "
7	" + 3,0 "	schwarzbraun	polykristallin stark blasenhaltig
8	" + 4,0 "	"	" "
9	" + 5,0 "	"	" "
10	" +10,0 "	"	" "

Die Kristalle Nr. 1 - 4 (Tab. 4) mit einem Fe_2O_3-Gehalt von 0 bis o,5 Mol% waren farblos, klardurchsichtig und einkristallin. Sie waren ca. 35 mm lang mit Durchmessern von ca. 10 mm. Die Kristalle Nr. 5 und 6 mit Fe_2O_3-Gehalten von 1 - 2 Mol% bestanden aus mehreren Individuen. Sie waren leicht getrübt und hatten einen gelbgrünlichen Farbstrich. Ihre Länge betrug ca. 18 mm und ihr Durchmesser 7 mm. Die Proben 7 - 10 waren während des Züchtungsvorgangs klar, wurden jedoch nach der Abkühlung trüb. Sie waren durchsetzt von Blasen und zeigten ein glasartiges Gefüge. Ihre Farbe war schwarzbraun. Die Braunfärbung nahm mit steigendem Eisengehalt an Intensität zu. Die Farbverteilung senkrecht zur Wachstumsrichtung war visuell inhomogen. In der Mitte waren die Zuchtkörper durchweg braungrün, nach außen nahm die Intensität des braunen Farbanteils zu. Die Zuchtprodukte Nr. 7 - 10 waren polykristallin und opak. Aus den Zuchtversuchen und der Beschaffenheit der Zuchtprodukte ergibt sich allgemein, daß mit dem Verneuil-Verfahren und den realisierten Zuchtbedingungen nur Al_2O_3-Fe_2O_3-Mischeinkristalle mit Fe_2O_3-Gehalten bis maximal 2 Mol% gezüchtet werden können und mit dieser Grenze vermutlich auch eine Einbauschwelle vorliegt. Abb. 16 zeigt ein Foto einiger Zuchtprodukte.



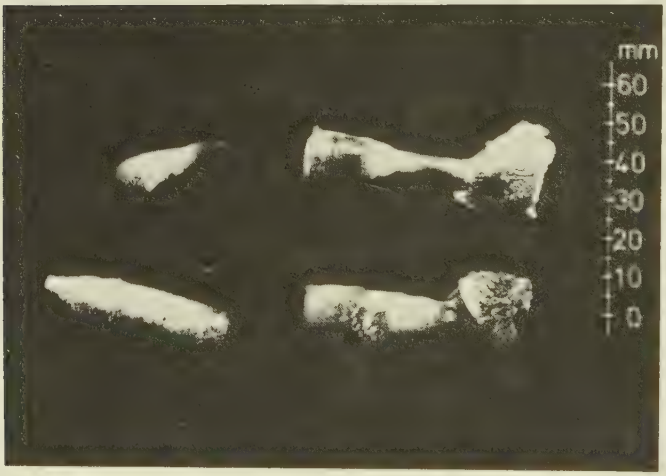


Abb. 16: Al_2O_3- und Al_2O_3(Fe)-Zuchtprodukte

IV Synthese von Al_2O_3-Fe_2O_3-Mischkristallen durch Sinterung

Die Züchtung von Al_2O_3-Fe_2O_3-Mischeinkristallen ist, wie gezeigt wurde, mit Schwierigkeiten verbunden und war bei Dotierungsmengen über 2 Mol% Fe_2O_3 ohne Erfolg. Um einerseits die Züchtergebnisse, andererseits die Mischbarkeit von Al_2O_3 und Fe_2O_3 zu überprüfen und außerdem Vergleichsproben für die Absorptionsmessungen zu erhalten, wurden deshalb auch Al_2O_3-Fe_2O_3-Sinterproben definierter Zusammensetzung nach verschiedenen Verfahren hergestellt.

1) Herstellung von Mischkristallen nach dem Sinterpreßverfahren

Als Ausgangssubstanzen für die Oxydgemische dienten Fe- und Al-Alaune, da Oxyde wegen ihrer Reaktionsträgheit zur Präparation von Mischkristallen weniger geeignet erschienen. Folgende Alaune wurden für die Probenherstellung benutzt:

Ammoniumaluminiumsulfat $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$
(p.a. Fa. Merck),
Ammoniumeisensulfat $NH_4Fe^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$
(p.a. Fa. Merck).

Der Probenzusammensetzung entsprechende stöchiometrische Al- bzw. Fe-Alaunmengen wurden in Quarzschalen mit heißem destilliertem Wasser kräftig gemischt, dann bei etwa 200°C getrocknet. Um ein starkes Aufquellen zu vermeiden, wurden die Proben langsam bis 800°C erhitzt und bei dieser Temperatur zwei Stunden im Ofen getempert. Das hierbei gewonnene

Pulver wurde anschließend mehrere Male mit heißem destilliertem Wasser gewaschen. Dadurch sollten Ammoniak- bzw. Sulfatreste gelöst werden. Nach dem Absaugen und Trocknen wurden die Präparate nochmals auf 800°C erhitzt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur getempert. Das fein gemörserte Pulver wurde nun in einer Stempelpresse mit 300 kg/cm^2 zu Pillen gepreßt und in einem Rhodiumofen bei 1250°C ca. 24 Stunden lang gesintert. Um eine Reduktion des Fe_2O_3 zu vermeiden, fand die Sinterung im Sauerstoffstrom statt. Die Sinterapparatur ist in Abb. 17 dargestellt.

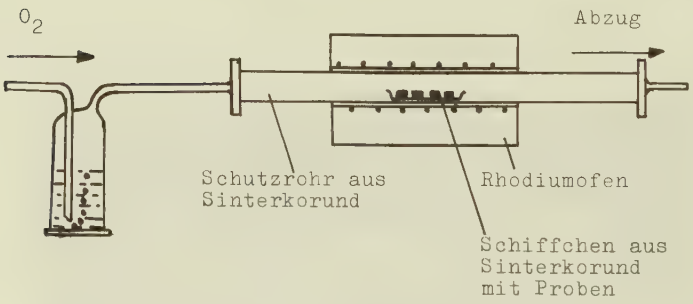


Abb. 17: Sinterapparatur

Da die Sinterprodukte im allgemeinen noch stark verbreitete Röntgenreflexe zeigten, wurden sie erneut zu feinen Pulvern gemörsert, in einer Stempelpresse mit ca. 400 kg/cm^2 zu Pillen von 1 cm Ø gepreßt und dann nochmals bei 1350°C etwa 24 bis 36 Stunden gesintert. Das Er-

gebnis waren farblich homogene, grobkörnige, zusammengebackene Pulveraggregate. Der Gewichtsverlust der Proben während des zweiten Sinterns war vernachlässigbar gering und betrug ca. 1 %. Tab. 5 zeigt eine Zusammenstellung der hergestellten Sinterpreßproben und ihre Zusammensetzung.

Tab. 5: Hergestellte Al_2O_3- und Al_2O_3-Fe_2O_3-Sinterpreßproben

Proben Nr.	Probenzusammensetzung	
	α-Al_2O_3	α-Fe_2O_3
1	100 Mol %	0 Mol %
2	99 Mol %	1 Mol %
3	98 Mol %	2 Mol %
4	95 Mol %	5 Mol %
5	90 Mol %	10 Mol %
6	87,5 Mol %	12,5 Mol %
7	85 Mol %	15 Mol %
8	80 Mol %	20 Mol %
9	75 Mol %	25 Mol %

2) Röntgenographische Untersuchung der Sinterpreßproben

Von allen Sinterprodukten (Tab. 5) wurden Pulverproben hergestellt und mit einem Diffraktometer der Firma Hilgers & Watts (Cu k α-Strahlung + nachgeschalteter LiF-Monochromator) röntgenographisch untersucht.

Es wurden zunächst Aufnahmen im vorderen Winkelbereich angefertigt (15° - 28°), um die Phasenhomogenität der Präparate zu überprüfen. Hierbei zeigten Aufnahmen der Proben Nr. 1 - 6 nur die Linien des reinen α-Al_2O_3 (ASTM-Karte Nr. 10-173), wobei eine deutliche Verschiebung nach größeren d-Werten mit zunehmendem Fe_2O_3-Gehalt zu beobachten war (vgl. auch Tab. 6). Das heißt, daß Al_2O_3-Fe_2O_3-Mischkristalle vorliegen, deren Elementarzelle sich mit steigendem Fe-Gehalt vergrößert. Diese Volumenzunahme der Elementarzelle ist leicht zu verstehen, wenn man einen diadochen Austausch des kleineren Al^{3+}-Ions (r = 0,57 Å)* durch das größere Fe^{3+}-Ion (r = 0,67 Å)* annimmt.

Die Diagramme der restlichen Proben Nr. 7 - 9 zeigten mit weiterer Zunahme von Fe_2O_3 keine weiteren Gitterkonstantenveränderungen mehr. Das bedeutet, daß bei den vorliegenden Versuchsbedingungen die Grenze der Mischbarkeit von Fe_2O_3 in Al_2O_3 bei 12,5 Mol% Fe_2O_3 liegt. Diese gefundene Mischbarkeitsgrenze ist in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Atlas und Sumida (14).

Zur Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten wurde als Eichsubstanz ein zuvor aus NH_4Al-Alaun hergestelltes reines α-Al_2O_3-Pulver verwendet. Das Diagramm dieser Eichsubstanz war nach Anzahl, Lage und Intensität der Linien identisch mit den Daten der ASTM-Karte Nr. 10-173 (a_0 = 4,758 Å, c_0 = 12,991 Å). Die hexagonalen Gitterkonstanten a_0 und c_0 der $(Al, Fe)_2O_3$-Mischkristalle wurden aus den d-Werten berechnet und nach der Methode der kleinsten Quadrate ver-

---

* nach Goldschmidt

feinert. Sie sind in Tab. 6 zusammengestellt und in Abb. 18 gegen die Zusammensetzung graphisch aufgetragen.

Tab. 6: Molverhältnisse und Gitterkonstanten der Al_2O_3-Fe_2O_3-Sinterpreßproben mit 0 - 12,5 Mol% Fe_2O_3

Probe Nr.	Zusammensetzung in Mol%		Gitterkonstanten	
	Al_2O_3	Fe_2O_3	a_0 Å *	c_0 Å **
0	100	0	4,759	12,989
1	98	2	4,765	13,004
2	95	5	4,772	13,031
3	90	10	4,786	13,063
4	87,5	12,5	4,792	13,081
5	85	15	4,793	13,083
6	80	20	4,793	13,082
7	75	25	4,792	13,080

* Der mittlere Fehler beträgt für a_0: $\pm$ 0,001

** Der mittlere Fehler beträgt für c_0: $\pm$ 0,005

Abb. 18 zeigt die Gitterkonstantenänderungen der $(Al, Fe)_2O_3$-Mischkristalle in Abhängigkeit von ihrem Fe_2O_3-Gehalt. Die Meßpunkte liegen sowohl bei a_0 als auch bei c_0 bis zur Sättigungsgrenze ($\sim$12,5 Mol% Fe_2O_3) sehr gut auf der jeweiligen Vegard'schen Geraden.

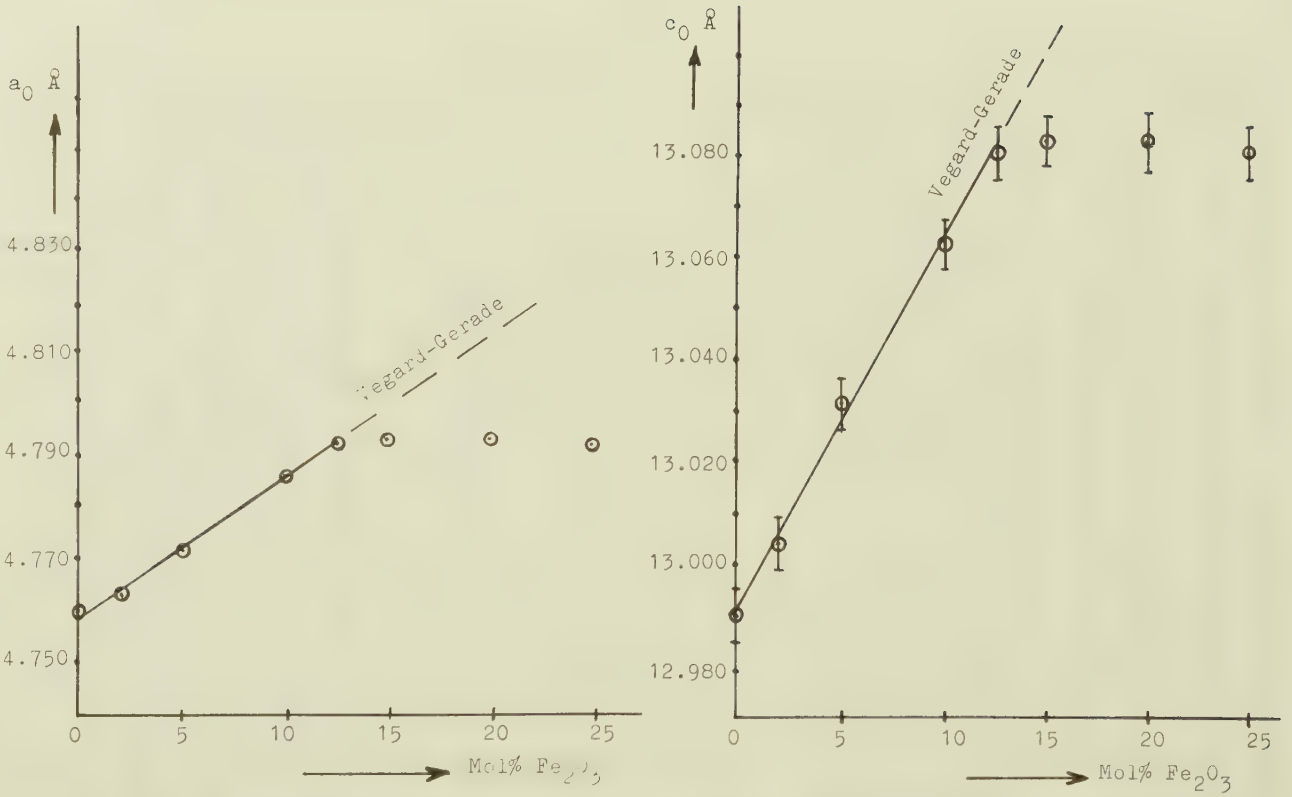


Abb. 18: Die Gitterkonstanten a_0 und c_0 der Al_2O_3(Fe)-Mischkristalle in Abhängigkeit von der Fe_2O_3-Dotierungsmenge (Einwaage)

3) Fe-Implantation in Korund durch Temperung in Fe_2O_3

Als Ergänzung zu den Züchtungen von Fe-haltigen Korunden wurde versucht, Fe durch Diffusion bei hoher Temperatur in Korund einzubauen. Hierzu wurden Korund-Einkristallplatten in Fe_2O_3-Pulver bei 1400°C getempert.
Präparation: 2 mm dicke Kristallplatten wurden aus einem Korundkristall // [C] geschnitten und poliert. Der Schnitt // [C] enthält n_ε und n_ω und wurde im Hinblick auf spätere Absorptionsmessungen mit polarisiertem Licht ausgewählt. Die Kristallplatten wurden in Fe_2O_3-Pulver eingebettet bzw. eingepreßt und in einem Al_2O_3-Schiffchen bei 1400°C im O_2-Strom drei Wochen lang getempert (Abb. 17). Nach jeweils einer Woche wurde die Temperung unterbrochen, um mögliche Farbveränderungen der Kristallplatten zu überprüfen. Nach der ersten Unterbrechung war eine schwache Brauntönung eingetreten. Diese war aber zu gering, um eine Aussage über die Homogenität zu machen. Der Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen fortgesetzt, lediglich das Hämatitpulver wurde erneuert. Nach einer weiteren Woche konnte eine Zunahme der Färbung beobachtet werden. Sie schien jedoch nicht homogen zu sein. Nach Beendigung des Versuchs zeigten die Kristallplatten eine deutlich braune inhomogene Farbe. Um die Diffusion und Verfärbung zu kontrollieren, wurden bei jeder Unterbrechung von den Proben Absorptionsspektren mit einem Beckmann-Spektralphotometer aufgenommen. Die drei Wochen lang getemperten Kristalle zeigten Spektren mit deutlichen Maxima (s.S.71).

V Züchtung von Fe-haltigen Spinellen

Zum Vergleich hinsichtlich Züchtbarkeit und Fe-Einbau wurden neben Korund-Einkristallen auch Spinell-Einkristalle, dotiert mit Fe, gezüchtet. Es wurden Überschußspinelle hergestellt, da mit dem Verneuil-Verfahren nur solche gut zu züchten sind. Tab. 7 zeigt eine Zusammenstellung der Spinellausgangszusammensetzungen, Dotierungen und Farben der gezüchteten Spinelle. Zur Darstellung der Ausgangspulver wurden Ammoniumalaun, Magnesiumnitrat und Eisennitrat entsprechend der gewünschten Zusammensetzung in Wasser gelöst, eingedampft und bei 900°C geglüht. Das anfallende Pulver wurde dann 24 Stunden lang bei 1150°C getempert.

Tab. 7: Zusammenstellung der gezüchteten Fe-haltigen Spinelle

Nr.	Ausgangszusammensetzung	Farbe des Endproduktes
1	$MgO \cdot 2\ Al_2O_3$ + 5 Gew.% FeO	blaß-braun
2	$MgO \cdot 2\ Al_2O_3$ + 5 Gew.% Fe_2O_3	" "
3	$MgO \cdot 2{,}3\ Al_2O_3$ + 10 Gew.% Fe_2O_3	" "

Die Fe-haltigen Spinelle ließen sich wesentlich leichter züchten als die Fe-haltigen Korunde. Bei einer Züchtungsgeschwindigkeit von ca. 4 mm/h erreichten sie eine Länge von 20 - 25 mm und einen Durchmesser von 10 - 14 mm. Sie besaßen eine blaß-braune Farbe, waren klardurchsichtig und visuell homogen. Das Aufnahmevermögen des Spinellgitters

für Fe_2O_3 ist augenscheinlich mit 10 Gew.% noch nicht erreicht. Abb. 19 zeigt einige gezüchtete eisenhaltige Spinelle.

Abb. 19: Fe-haltige Spinelle, gezüchtet nach dem Verneuil-Verfahren

1) MgO . 2 Al_2O_3 + 5 Gew.% FeO
2) MgO . 2 Al_2O_3 + 5 Gew.% Fe_2O_3
3) MgO . 2,3 Al_2O_3 + 10 Gew.% Fe_2O_3

B Spektralphotometrische Untersuchungen an Fe-haltigen Korunden und Spinellen

I Problemstellung und theoretische Grundlagen

Der Bedeutung der Übergangselemente als farbgebende Komponenten der Minerale wurde in zahlreichen Arbeiten große Beachtung geschenkt. In ersten Arbeiten um 1930 untersuchten u.a. Schloßmacher (36), Kolbe (37) und Weigel (38) das Absorptionsverhalten verschiedener natürlicher Mineralien und machten die verschiedenwertigen Ionen des Eisens, Chroms und Mangans für die jeweiligen Mineralfärbungen verantwortlich. Bald jedoch ging man zu synthetischen Produkten über, da im Gegensatz zu natürlichen Mineralien synthetische Kristalle im allg. reiner und chemisch homogener sind und nur die dotierte Ionenart enthalten.

Heute ist bekannt, daß zur Klärung der Farb- und Lumineszenzeigenschaften nicht nur die Kenntnis von Art und Valenzstufe des färbenden Ions, sondern auch die diskreten Struktureigenschaften der Kristalle, insb. Gestalt und Symmetrie des Koordinationspolyeders um das farbgebende Fremdion, Voraussetzung ist. Durch die Fortschritte der Einkristallzüchtung, durch Verbesserung der Meßmethoden und durch die Entwicklung der Kristall- und Ligandenfeldtheorie ist es in der letzten Zeit möglich geworden, große definiert dotierte Einkristalle herzustellen, ihre Absorptionsspektren exakt zu vermessen und die Beziehung

zwischen Farbe, Spektrum und Struktur aufzuklären. Für die Entwicklung der Ligandenfeldtheorie, die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bzw. zwischen Absorption und Koordination herstellt, sind die theoretischen Arbeiten von Bethe (39), H. Hartmann et al (40), K.H. Hellwege (41), Bjerrum (42), Ballhausen (43, 44), Jörgensen (45), Owen (46) und Orgel (47) u.a. von grundsätzlicher Bedeutung.

1) Grundbegriffe der Ligandenfeldtheorie

Die Energiezustände des freien Ions können aus der Elektronenverteilung der äußeren Schale bestimmt werden. Die einzelnen Energieterme werden dabei durch Symbole der Form $^{2S+1}L_J$ beschrieben, wobei L der Gesamt-Bahndrehimpuls, S der Gesamtspin und J der Gesamtdrehimpuls ist, 2S+1 gibt die Multiplizität des Terms an. Die Gesamtheit der möglichen Terme bildet das Termschema. Beim Einbau eines Übergangsmetallions in ein Kristallgitter wird das Termsystem des freien Ions infolge elektrostatischer Wechselwirkung mit den benachbarten Gitterbausteinen in charakteristischer Weise verändert. Die Wechselwirkung führt zu Termverschiebungen und Termaufspaltungen. Letztere entstehen, weil durch den Einfluß des Kristallfeldes die Entartung der Energiezustände des freien Ions ^{2S+1}L ganz oder teilweise aufgehoben wird. Die Art und Größe der Aufspaltung bzw. der Verschiebung der Terme hängt von der Symmetrie des Koordinationspolyeders und Stärke des Kristallfeldes ab.

Die energetischen Veränderungen, die ein Übergangsmetallion beim Einbau in ein Kristallgitter erfährt, werden bei ligandenfeldtheoretischer Behandlung gruppentheoretisch erfaßt. Die Terme werden hierbei durch irreduzible Darstellungen beschrieben. Im Folgenden werden für die Terme die von Mulliken 1955 eingeführten Bezeichnungen der irreduziblen Darstellungen verwandt. Danach bedeutet T eine dreifach entartete, E eine zweifach entartete und A eine einfach entartete irreduzible Darstellung. Eine als Index hinzugefügte Zahl unterscheidet die einzelnen Funktionen bezüglich ihrer Symmetrieeigenschaften. Besitzt die Gruppe außerdem ein Inversionszentrum, so unterscheidet man noch zwischen geraden (g) und ungeraden (u) Darstellungen, je nachdem, ob das Vorzeichen der irreduziblen Darstellung trotz der Inversion erhalten bleibt oder nicht. In Tab. 8 sind die Bezeichnungen nach Mulliken zusammengestellt, kleine Buchstaben geben die Zustände eines Einelektronensystems an, große Buchstaben bezeichnen die Mehrelektronenzustände.

Tab. 8: Termbezeichnungen nach Mulliken

Einelektronenzustand	a_1	a_2	e	t_1	t_2
Mehrelektronenzustand	A_1	A_2	E	T_1	T_2
Entartungsgrad (Bahnentartung)	1	1	2	3	3

Im einzelnen gehen aus den Zuständen der freien Atome bei O_h-Symmetrie des Kristallfeldes folgende Aufspaltungsprodukte hervor:

$S \longrightarrow A_1$

$P \longrightarrow T_1$

$D \longrightarrow E + T_2$

$F \longrightarrow A_2 + T_1 + T_2$

$G \longrightarrow A_1 + E + T_1 + T_2$

$H \longrightarrow E + 2T_1 + T_2$

Mit Hilfe der quantenmechanischen Störungstheorie (50) lassen sich die Energieverhältnisse bei den Termverschiebungen bzw. Termaufspaltungen bestimmen. Hier führt man ein Störungspotential ein, bei dem nur der Einfluß der nächsten Nachbarn auf das Übergangsmetallion im Kristallgitter, also der Liganden (1. Sphäre), berücksichtigt wird. Der Einfluß weiter entfernter Gitterbausteine wird dabei in der Regel vernachlässigt. Die Gitterbausteine werden als punktförmige Ladungen oder als punktförmige Dipole dargestellt. Die Lage der Energiezustände ist dann eine Funktion des elektrischen Feldes, das abhängig ist von der Koordinationszahl, der Symmetrie als auch den Ladungen, Dipolmomenten und Abstände der einzelnen Dipole, sowie der Elektronenwechselwirkungsparameter. Diese Parameter kann man jedoch nicht exakt erfassen, deswegen werden sie nicht explizit in die Rechnung eingeführt, sondern durch Feldstärkeparameter ersetzt. Die Termlagen werden dann als Funktion von drei Parametern Dq, B und C angegeben. Dq, der Feldstärkeparameter, ist ein Maß für die Kristallfeldstärke und gleich dem zehnten Teil des Abstandes $\Delta = 10\ Dq$ zwischen den t_2- und e-Einelektronenzuständen, in die z.B. ein fünffach bahnentarteter d^1-Zustand im kubischen Feld aufspaltet (s. Abb. 20).

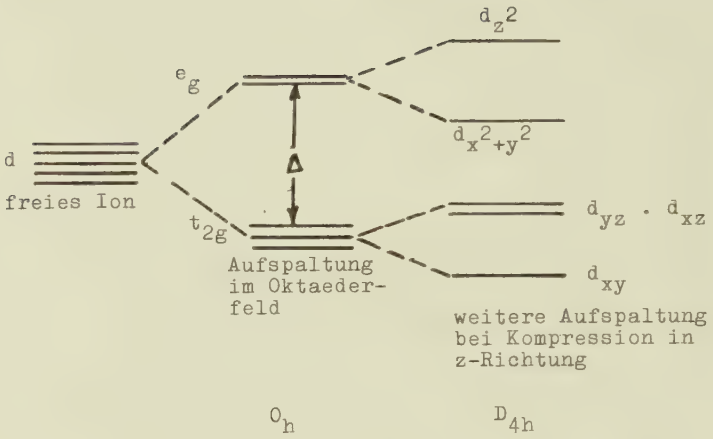


Abb. 20: Termaufspaltung im Oktaederfeld

Der Wert Δ errechnet sich für Punktladungen nach der Formel (50)

$$\Delta \equiv 10\ Dq = \frac{5\ e\ Z\ \overline{a^4}}{r^6}$$

Für Punktdipole gilt entsprechend

$$\Delta \equiv 10\ Dq = \frac{5\ e\ u\ \overline{a^4}}{r^6}$$

Dabei bedeuten $\overline{a^4}$ der Mittelwert der vierten Potenz des Abstandes des Elektrons vom Kern des Zentralions, e die Ladung des Elektrons, Z die Kernladungszahl, u das Dipolmoment der Liganden und r der Abstand Zentralion - Ligand.

Betrachtet man die Aufspaltung aller Energieniveaus als Funktion der Kristallfeldstärke, so gelangt man zu den von Sugano und Tanabe (48) aufgestellten Termdiagrammen. Auf der Abszisse dieser Diagramme ist die Größe Δ/B, auf der Ordinate die Größe E/B (E = Termenergie) eingetragen. Die für die Rechnung benötigten B- und C-Werte (B und C sind von Rakah (49) eingeführte Wechselwirkungsparameter, $C \sim 4B$) wurden von Tanabe und Sugano aus den beobachteten Spektren der freien Ionen oder in manchen Fällen durch Extrapolation bestimmt. Die Tanabe-Sugano-Diagramme wurden von Berkes neu und vollständig berechnet. Diese Berkes-Diagramme (Abb. 21 u. 23) wurden bei der Interpretation der eigenen Spektren (Kap. II) benutzt.

Mit Hilfe der Tanabe-Sugano-Diagramme (= TS-Diagramme) kann man aus dem Absorptionsspektrum eines bestimmten Übergangsmetallkomplexes die Kristallfeldstärke $\Delta \equiv 10\ Dq$ bestimmen, indem man aus den Absorptionsmaxima die Energie der Übergänge berechnet und die Energiedifferenzen mit den TS-Diagrammen vergleicht. Eine Zuordnung der Maxima läßt sich dann durchführen, wenn Folge und Differenzen der Energiewerte mit der Linienfolge im TS-Diagramm parallel zur Ordinate übereinstimmen. Der Schnittpunkt der entsprechenden Parallele zur Ordinate mit der Abszisse liefert den gesuchten Δ-Wert. Die Δ-Werte liegen im Bereich von 10.000 bis 30.000 cm^{-1}, das entspricht Energien von ca. 1 bis 4 eV und Wellenlängen von ca. 1000 bis 333 nm.

2) Spektroskopische Eigenschaften von zwei- und dreiwertigem Eisen

Beim Einbau von Fe in Korund kann dieses theoretisch drei- und zweiwertig vorliegen. Zur Interpretation der Absorptionsspektren und Farben Fe-haltiger Korunde ist es deshalb notwendig, zunächst die spektroskopischen Eigenschaften und den sich ergebenden Spektrenaufbau dieser beiden Ionenarten allgemein zu diskutieren. Hierbei genügt es, zunächst trotz der vorliegenden Punktsymmetrie C_3, als Symmetrie des Fe im Al_2O_3 eine Oktaedersymmetrie O_h anzunehmen, da hierdurch bereits die Hauptprinzipien erfaßt werden.

a) Fe^{3+}:

Fe^{3+} besitzt d^5-Elektronenkonfiguration. Die bei "high-spin"-Anordnung sich aus der Hund'schen Regel (50) unter Annahme der Russel-Saunder-Kopplung (50) ergebende Termfolge und die Aufspaltung der Terme im Oktaederfeld sind in Abb. 21 dargestellt. Der Grundzustand des freien Ions ist ein ^6S-Zustand, der im Kristallfeld nicht aufspaltet. Der nächst höhere Term ist ein ^4G-Zustand. Dieser spaltet in ideal oktaedrischer Koordination auf in drei Äste: $^4T_1$, $^4T_2$ und $^4A_1 + {}^4E$. Die beiden letzteren Zustände unterscheiden sich energetisch nicht. Der $^4A_1 + {}^4E$-Ast besitzt die besondere Eigenschaft, im Falle des schwachen Feldes (Abb. 21, linker Teil) mit steigender Kristallfeldstärke seine energetische Lage gegenüber dem Grundzustand nicht zu ändern. Das hat zur Folge, daß Übergänge

zwischen diesem und dem parallel verlaufenden $^4A_1 + {}^4E$-termast zu einer Absorption führen, die eine sehr geringe Halbwertsbreite besitzt und deren spektrale Lage für bestimmte B und C unabhängig von der Kristallfeldstärke ist.

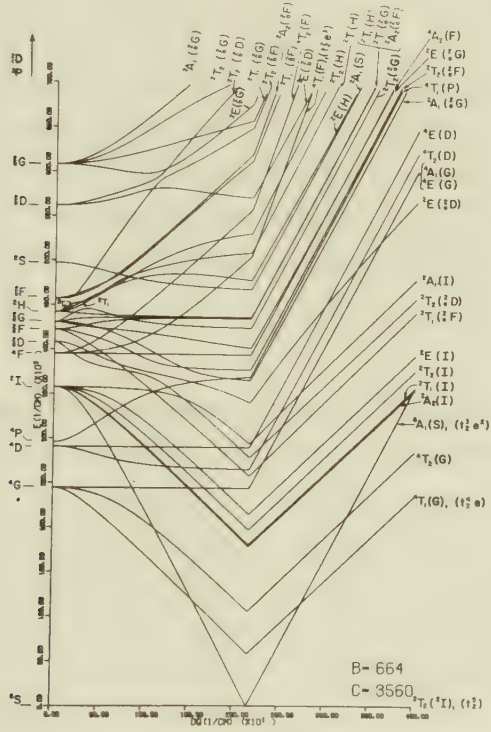


Abb. 21: Energieniveau-Diagramm für d^5-Ionen im Oktaederfeld (51)

Der nächst höher liegende Term ist ein ^4D-Term, der im Kristallfeld in zwei Zustände, ^4E und $^4T_2$, aufspaltet. Darüber folgt ein ^4P-Zustand, der nicht aufspaltet, und darüber ein in sechs Äste aufspaltender ^2I-Term. Darüber liegen in dichter Folge weitere Terme, die für die spätere Spektrendiskussion jedoch ohne Bedeutung sein dürften.

Alle Übergänge zwischen dem Grundzustand und den höher liegenden Termen sind spin- und paritätsverboten und haben kleine Übergangswahrscheinlichkeiten. Die aus diesen Übergängen resultierenden Absorptionsmaxima besitzen deshalb nur geringe Intensität und treten erst bei relativ großen Fe^{3+}-Konzentrationen im Spektrum in Erscheinung.

Als Beispiel für ein d^5-Ionenspektrum zeigt Abb. 22 das Absorptionsspektrum eines $NaMnF_3$-Kristalls. Mn^{2+} ist isoelektronisch mit Fe^{3+} (d^5-Elektronenkonfiguration) und besitzt deshalb ein dem Fe^{3+} analoges Spektrum. Die Darstellung des Spektrums einer Mn^{2+}-Verbindung wurde der eines Spektrums einer Fe^{3+}-Verbindung vorgezogen, weil es schwierig ist, Fe^{3+}-Verbindungen ohne Fe^{2+}-Anteile herzustellen und reine Fe^{3+}-Spektren (ohne störende Fe^{2+}-Maxima) zu erhalten. Die im Spektrum Abb. 22 auftretenden Mn^{2+}-Maxima sind in Tab. 9 aufgeführt mit Angabe der spektralen Lage und Termzuordnung.

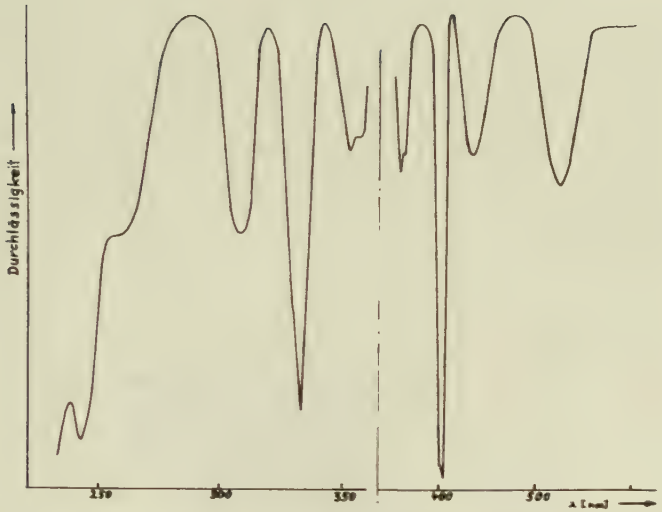


Abb. 22: Absorptionsspektrum des $NaMnF_3$-Kristalls (s.Tab.9)

Tab. 9: Absorptionsspektrum eines $NaMnF_3$-Kristalls mit Angabe der spektralen Lage und Termzuordnung der Maxima

λ[nm]	υ[cm^{-1}]	Termzuordnung
526	19011	$^6S \longrightarrow {}^4T_1(G)$
436	22935	$^6S \longrightarrow {}^4T_2(G)$
402	24875	$^6S \longrightarrow {}^4A_1 + {}^4E(G)$
358	27932	$^6S \longrightarrow {}^2T_2({}^2I)$
353	28328	$^6S \longrightarrow {}^4T_2(D)$
332,5	30075	$^6S \longrightarrow {}^4E(D)$
302	33112	$^6S \longrightarrow {}^2T_1 + {}^2A_2(I)$
261	38314	
242	41322	
225	44444	

b) Fe^{2+}:

Fe^{2+} besitzt d^6-Elektronenkonfiguration. Die bei "high-spin"-Anordnung sich aus der Hund'schen Regel unter Annahme von Russel-Saunder-Kopplung ergebende Termfolge und die Aufspaltung der Terme im Oktaederfeld sind in Abb. 23 dargestellt.

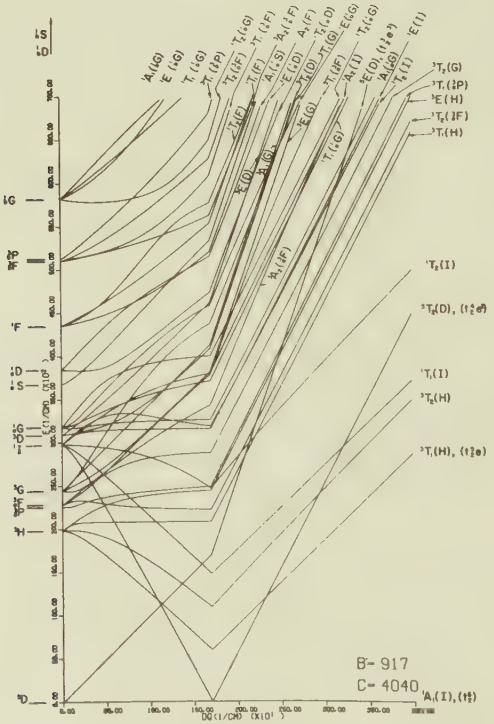


Abb. 23: Energieniveau-Diagramm für d^6-Ionen im Oktaederfeld (51)

Der Grundzustand ist ein ^5D-Zustand. Dieser spaltet im Kristallfeld, im Gegensatz zum S-Grundzustand des Fe^{3+}, in zwei Termäste auf, einen $^5T_2$-Term und einen ^5E-Term (schwaches Kristallfeld). Alle in Absorption zu beobachtenden Übergänge des Fe^{2+} gehen aus dem tiefstliegenden dieser Spaltterme, dem $^5T_2$-Term. Der nächst höher liegende Term ist ein ^3H-Term. Er spaltet im kubischen Kristallfeld in vier Terme, drei T-Terme und einen E-Term, auf. Über dem ^3H-Term folgt ein ^3P-Term, der im Kristallfeld nicht aufspaltet, darüber ein in drei Terme aufspaltender ^3F-Term und hierüber schließlich ein ^3G-Term, der in vier Spaltterme zerfällt. Die weiter folgenden Terme sind für die weitere Diskussion nicht oder zumindest nicht unmittelbar von Interesse.

Übergänge zwischen den beiden Spaltprodukten des ^5D-Grundterms des freien Fe^{2+}-Ions ($^5T_2 \longrightarrow {}^5E$) sind spinerlaubt. Das bedeutet, daß sie hohe Übergangswahrscheinlichkeit besitzen und im Absorptionsspektrum zu Maxima mit großer Intensität führen, und weiter, daß im Gegensatz zum dreiwertigen Eisen bereits relativ kleine Fe^{2+}-Konzentrationen mit Hilfe des Absorptionsspektrums nachzuweisen sind. Fe^{2+}-Übergänge vom $^5T_2$-Grundzustand zu höher gelegenen Spalttermen, also Spaltprodukten des ^3H-, ^3P-, ^3F-, ^3G-Terms, sind spinverboten und treten im Absorptionsspektrum nur schwach in Erscheinung. Das Absorptionsspektrum des zweiwertigen Fe sollte somit ein starkes Absorptionsmaxima zeigen, das von allen Maxima die niedrigste Energie (größte Wellenlänge) besitzt und dem Übergang $^5T \longrightarrow {}^5E$ entspricht, ferner eine Anzahl kürzerer,

schwächerer Maxima bei höheren Energien (kleineren Wellenlängen), die Übergängen vom ^5T-Grundzustand zu den Spaltprodukten der H-, P-, F- und G-Terme entsprechen.

Als Beispiel für ein d^6-Ionenspektrum gibt Abb. 24 das Spektrum eines Vivianitkristalls wieder.

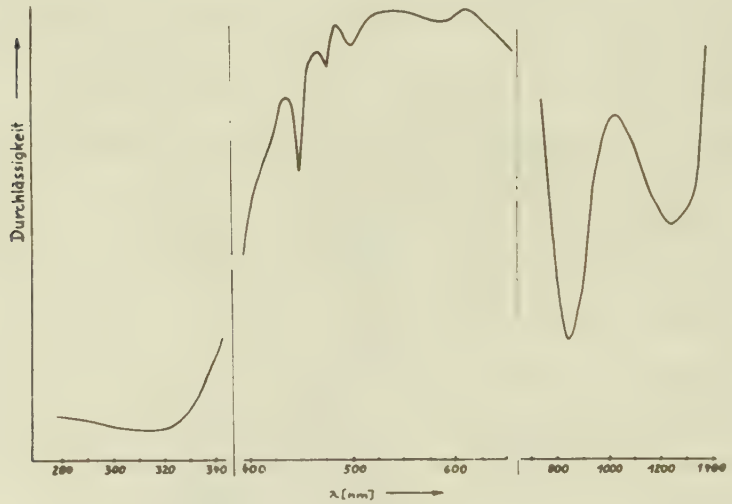


Abb. 24: Absorptionsspektrum eines Vivianitkristalls

Das Spektrum zeigt im wesentlichen eine sehr starke Absorptionsbande im nahen Infrarot bei ca. 1200 nm und im sichtbaren Spektralbereich schwächere Maxima bei ca. 650, 500, 480 und 455 nm. Das starke Maximum ist dem Übergang $^5T \longrightarrow {}^5E$ zuzuordnen. Das Maximum bei ca. 655 nm kann einem $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$-Charge-transfer-Übergang zugeschrieben werden. Das Maximum bei 500 nm dürfte dem Übergang $^5T \longrightarrow {}^3T(H)$ zugeordnet werden. Die Aufspaltung des

starken Maximums im IR rührt daher, daß das Fe im Kristallgitter des Vivianits nicht ideal oktaedrisch ist, so daß es zu einer weiteren Aufspaltung kommt. Das starke Absorptionsmaximum (Übergang $^5T \longrightarrow {}^5E(D)$) des Fe^{2+} liegt, wie die optische Vermessung vieler anderer Fe^{2+}-Verbindungen gezeigt hat, stets im Bereich zwischen ca. 900 und 1400 nm. Seine Präsenz im Absorptionsspektrum dient als Nachweis für Fe^{2+}.

c) Charge-transfer:

Liegen in einem Kristallgitter Ionen des zwei- und dreiwertigen Eisens benachbart vor, so kann ein Elektronenaustausch (Charge-transfer) zwischen ihnen stattfinden. Dieser Transfer-Vorgang führt im Absorptionsspektrum zu einem sehr intensiven Maximum, das aufgrund der hohen Übergangswahrscheinlichkeit noch weit intensiver ist als das spinerlaubte Maximum des zweiwertigen Eisens im nahen IR und bereits kleinste Mengen Fe^{2+} neben Fe^{3+} bzw. Fe^{3+} neben Fe^{2+} nachweisen läßt. In den Spektren vieler Fe-haltiger Verbindungen tritt ein Absorptionsmaximum im Bereich zwischen etwa 600 und 700 nm auf, das weder dem zweiwertigen noch dem dreiwertigen Eisen zugeordnet werden kann und im allg. einem $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$-Charge-transfer zugeschrieben wird.

Auch zwischen Eisen- und Sauerstoffionen ist ein Charge-transfer möglich. Diese Elektronenübergänge besitzen jedoch viel höhere Energien als Metall-Metall-Charge-transfer-Übergänge. Die durch sie erzeugten Ab-

sorptionsmaxima liegen im UV-Bereich. Man kennt sowohl $Fe^{2+} - O^{2-}$- als auch $Fe^{3+} - O^{2-}$-Charge-transfer-Übergänge. Erfahrungsgemäß liegen $Fe^{2+} - O^{2-}$-Charge-transfer-Maxima bei höherer Energie als $Fe^{3+} - O^{2-}$-Charge-transfer-Maxima. Auch die Oszillatorenstärken der $Fe - O^{2-}$-Charge-transfer-Übergänge sind sehr hoch und die Absorptionsmaxima entsprechend intensiv.

II Eigene Absorptionsuntersuchungen

1) Untersuchungsgut und Aufnahmetechnik

Um die spektroskopischen Eigenschaften eisenhaltiger Korunde und das Einbauverhalten des Eisens in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen und Zusammensetzungen zu ermitteln, wurden die gezüchteten, gesinterten und getemperten Produkte in Transmission (transparente Proben) oder Remission (nicht transparente Proben) vermessen. Die Spektren wurden kolorimetrisch und ligandenfeldtheoretisch ausgewertet. Zum Vergleich und zur Überprüfung der Spektreninterpretation wurden ebenfalls die gezüchteten Fe-dotierten Spinelleinkristalle und verschiedene eisenhaltige Minerale (Olivin, Vivianit, Cordierit) in Absorption vermessen und die Spektren ausgewertet.

Zur Aufnahme der Spektren wurde ein vollautomatisch registrierendes Spektralphotometer DK 2 der Firma Beckman benutzt. Die Aufnahmen wurden bei Raumtemperatur im Wellenlängenbereich von 200 bis 3500 nm aufgenommen. Aus den Kristallen wurden Platten verschiedener Dicke (1,5 - 2,5 mm) geschnitten, planparallel geschliffen und gut poliert. Die Sinterprodukte wurden in Remission vermessen. Hierzu diente eine Ulbrichtkugel (Zusatzgerät zum DK 2, bedampft mit MgO) und im Vergleichsstrahlengang ein MgO-Preßling als Standard. In den abgebildeten Spektren sind als Ordinate die Durchlässigkeit bzw. Remission (≙ Durchlässigkeit) angegeben. Die Abszisse zeigt die Wellenlänge λ in nm.

Die Absorption dotierter Kristalle gehorcht im allg. für kleine Konzentrationsbereiche dem Beer-Lambert'schen-Gesetz. Beim Durchgang eines Lichtstrahles durch eine Kristallplatte erfährt der Lichtstrahl eine Schwächung, die von der Dicke der Kristallplatte und der Konzentration der Fremdionen im Kristall abhängig ist. Nach Beer-Lambert gilt:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd}$$

(mit I = Intensität des aus der Probe austretenden Lichts, I_0 = Intensität des einfallenden Lichts (= 100 %), ε = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient, d = Schichtdicke [cm], c = Konzentration [Mol/l]).

2) Die Absorptionsspektren der Al_2O_3(Fe)-Produkte

a) Al_2O_3-Sinterprodukte

Abb. 25 zeigt als Beispiel die Absorptionsspektren eines Fe-freien Al_2O_3-Sinterpräparates und von Sinterpräparaten mit 1, 2, 5 und 10 Mol% Fe_2O_3 (Tab. 5). Tab. 10 enthält die in den Spektren (Abb. 25) auftretenden Maxima mit Angaben der Wellenlängen und relativen Intensitäten.

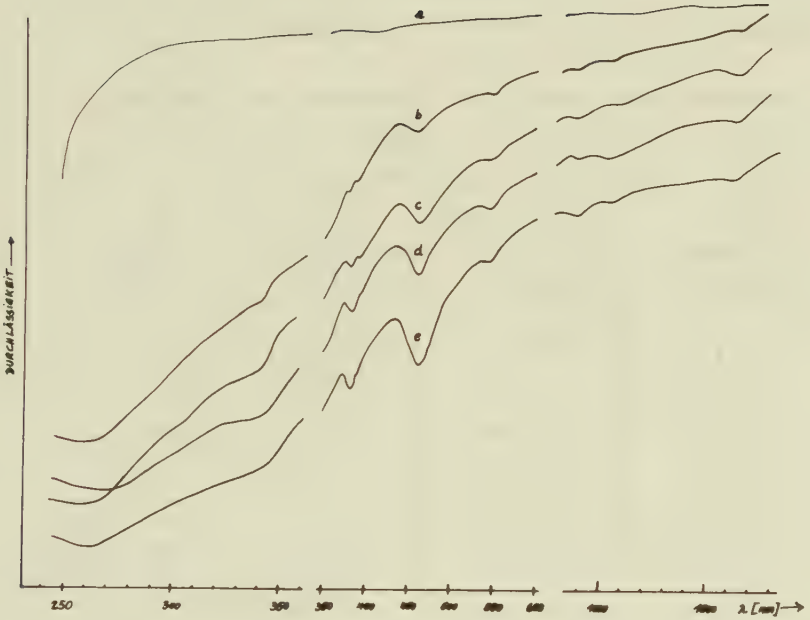


Abb. 25: Absorptionsspektren von Fe-haltigen Al_2O_3-Sinterprodukten, vermessen bei Raumtemperatur in Remission

Kurve a: Al_2O_3, rein (Probe Nr. 1, Tab.5)

Kurve b: Al_2O_3 + 1 Mol% Fe_2O_3 (Probe Nr. 2, Tab.5)

Kurve c: Al_2O_3 + 2 Mol% Fe_2O_3 (Probe Nr. 3, Tab.5)

Kurve d: Al_2O_3 + 5 Mol% Fe_2O_3 (Probe Nr. 4, Tab.5)

Kurve e: Al_2O_3 + 10 Mol% Fe_2O_3 (Probe Nr. 5, Tab.5)

Das Absorptionsspektrum des reinen Al_2O_3 (Abb. 25 a) enthält keine Absorptionsmaxima. Demgegenüber zeigen die Absorptionsspektren der Al_2O_3(Fe)-Sinterprodukte (Abb. 25 b, c, d und e) Absorptionsmaxima im UV, sichtbaren und nahen Infrarot. Die Intensität dieser Maxima wächst mit zunehmendem Fe-Gehalt der Präparate.

Tab. 10: Absorptionsmaxima der Al_2O_3(Fe)-Sinterprodukte (Abb. 25)

Kurve b $Al_2O_3 : Fe_2O_3$ 99 : 1		Kurve c $Al_2O_3 : Fe_2O_3$ 98 : 2		Kurve d $Al_2O_3 : Fe_2O_3$ 95 : 5		Kurve e $Al_2O_3 : Fe_2O_3$ 90 : 10	
λ[nm]	I*	λ[nm]	I*	λ[nm]	I*	λ[nm]	I*
1650	s	1650	s	1650	s	1645	s
1065	s	1075	s	1070	s	1065	s
905	s	900	s	900	s	900	s/m
560	s	552	s	552	s	547	s
460	s/m	460	m	460	m	460	m/st
388	sh	391	sh	391	sh	388	sh
378	s	380	s/m	380	m	380	m
339	s	343	m	341	m	345	s
260	s	260	m	260	s	260	s/m

* relative Intensität

st = stark

m = mittel

s = schwach

sh = Schulter

b) Die Absorptionsspektren der in Fe_2O_3 getemperten Korund-Einkristallplatten

Abb. 26 zeigt die Absorptionsspektren reiner Al_2O_3-Einkristalle, die eine, zwei und drei Wochen lang im Kontakt mit Fe_2O_3 getempert wurden (Kap. IV, 3). Tab. 11 enthält die Wellenlängen und relativen Intensitäten der auftretenden Maxima.

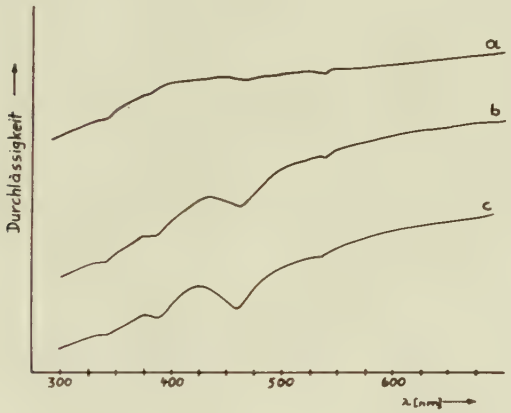


Abb. 26: Absorptionsspektren von Korundplatten, getempert in Fe_2O_3-Pulver

Kurve a: 1 Woche getempert bei 1400°C im O_2-Strom
Kurve b: 2 Wochen getempert bei 1400°C im O_2-Strom
Kurve c: 3 Wochen getempert bei 1400°C im O_2-Strom

Nach einer Woche Temperzeit (Abb. 26, Kurve a) zeigt das Absorptionsspektrum wenige sehr schwache Maxima, deren Intensität nach zwei und drei Wochen Temperzeit deutlich zunahm (Abb. 26, Kurve b und c).

Die spektrale Lage der Maxima entspricht der einiger Maxima der Spektren der gesinterten Pulverpräparate. Die Spektren sind jedoch allgemein schwächer ausgebildet und linienärmer als die der Al_2O_3(Fe)-Pulversinterpräparate.

Tab. 11: Absorptionsspektren der in Fe_2O_3-Pulver getemperten Korundplatten (Abb. 26)

Kurve a nach 1 Woche Behandlung mit Fe_2O_3 u. 1400°C		Kurve b nach 2 Woohen Behandlung mit Fe_2O_3 u. 1400°C		Kurve c nach 3 Wochen Behandlung mit Fe_2O_3 u. 1400°C	
λ[nm]	I*	λ[nm]	I*	λ[nm]	I*
540	s	544	s	540	ss
462,5	ss	462,5	m	462,5	m
384	ss	388	s	390	s/m
343	ss	341	ss	343	ss

* relative Intensität

m = mittel

s = schwach

ss = sehr schwach

c) Absorptionsspektren der gezüchteten Al_2O_3(Fe)-Einkristalle

Abb. 27 zeigt als Beispiel die Absorptionsspektren der gezüchteten Al_2O_3-Fe_2O_3-Mischeinkristalle mit 0,05; 0,1; 0,5; 1 und 2 Mol% Fe_2O_3 Ausgangsdotierung (Tab. 4), aufgenommen im Spektralbereich von 200 bis 2000 nm bei Raumtemperatur.

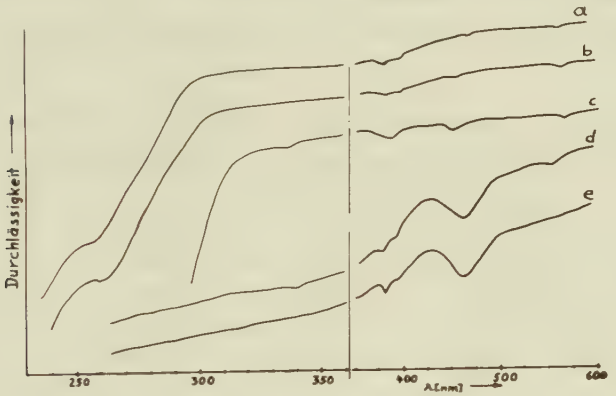


Abb. 27: Absorptionsspektren der gezüchteten Al_2O_3(Fe)-Einkristalle

Kurve a: Al_2O_3 + 0,05 Mol% Fe_2O_3 (Nr. 2, Tab. 4)

Kurve b: Al_2O_3 + 0,1 Mol% Fe_2O_3 (Nr. 3, Tab. 4)

Kurve c: Al_2O_3 + 0,5 Mol% Fe_2O_3 (Nr. 4, Tab. 4)

Kurve d: Al_2O_3 + 1,0 Mol% Fe_2O_3 (Nr. 5, Tab. 4)

Kurve e: Al_2O_3 + 2,0 Mol% Fe_2O_3 (Nr. 6, Tab. 4)

Kurven a - c (Abb. 27) zeigen im UV ein starkes Maximum bei 260 nm und im Sichtbaren wenige sehr schwache Maxima. Kurven d und e weisen eine niedriger liegende allg. Durchlässigkeit auf, ein Hinweis auf schlechte Qualität (Fehler, Störungen) der Kristalle. Das Maximum im UV ist nicht mehr zu erkennen, dagegen sind einige Maxima im Sichtbaren stärker ausgeprägt als in den Kurven a - c. Im IR-Bereich weisen alle Kurven keine selektive Absorption auf. Die Wellenlängen und relativen Intensitäten der einzelnen Maxima sind in Tab. 12 zusammengestellt.

Tab. 12: Absorptionsmaxima und relative Intensitäten der gezüchteten Fe-dotierten Korundeinkristalle (Abb. 27)

Kurve a Al_2O_3 + 0,05 Mol% Fe_2O_3		Kurve b Al_2O_3 + 0,1 Mol% Fe_2O_3		Kurve c Al_2O_3 + 0,5 Mol% Fe_2O_3		Kurve d Al_2O_3 + 1,0 Mol% Fe_2O_3		Kurve e Al_2O_3 + 2,0 Mol% Fe_2O_3	
λ [nm]	I*	λ [nm]	I*	λ [nm]	I*	λ [nm]	I*	λ [nm]	I*
560	s	565	s	565	s	558	m	---	
---		464	s	454	s	462,5	m	462,5	m
400	sh	400	sh	---		395	sh	395	sh
380	s	388	m	390	m	385	m	385	m
---		---		337	s	340	s	342	s
260	m	260	m	---		---		---	

* relative Intensität

m = mittel

s = schwach

sh = Schulter

3) Die Absorptionsspektren der gezüchteten Fe_2O_3-dotierten Spinelle

Abb. 28 zeigt die Absorptionsspektren (Spektralbereich 350 - 2000 nm) der gezüchteten, Fe-dotierten Spinelle (Tab. 7). Tab. 13 enthält eine Zusammensetzung der deutlich erkennbaren Maxima.

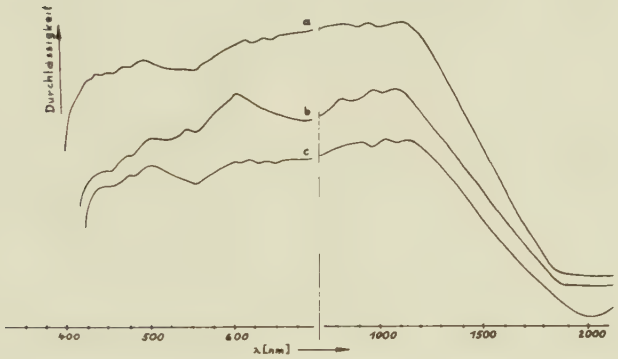


Abb. 28: Absorptionsspektren der Fe-haltigen Spinelle

a) MgO . 2 Al_2O_3 + 5 Gew.% FeO (Nr. 1, Tab. 7)
b) MgO . 2 Al_2O_3 + 5 Gew.% Fe_2O_3 (Nr. 2, Tab. 7)
c) MgO . 2,3 Al_2O_3 + 10 Gew.% Fe_2O_3 (Nr. 3, Tab. 7)

Tab. 13: Absorptionsmaxima und relative Intensitäten der gezüchteten Fe-dotierten Spinelleinkristalle (Abb. 28)

Kurve a $MgO \cdot 2\,Al_2O_3$ + 5 Gew.% FeO		Kurve b $MgO \cdot 2\,Al_2O_3$ + 5 Gew.% Fe_2O_3		Kurve c $MgO \cdot 2{,}3\,Al_2O_3$ + 10 Gew.% Fe_2O_3	
λ [nm]	I*	λ [nm]	I*	λ [nm]	I*
~2000	st	~2000	st	~2000	st
---		1050	s	1100	s
1000	s	1000	s	~1000	m
900	s	900	s	890	ss
650	s	---		660	ss
630	s	---		620	m
---		600	sh	612	m
557	m	555	m	557	m
527	ss	522	ss	531	s
493	s	---		---	
---		475	ss	480	s
460	s	---		---	
445	ss	448	s	450	ss
430	ss	---		---	

* relative Intensität

st = stark

m = mittel

s = schwach

ss = sehr schwach

sh = Schulter

Wie Abb. 28 zeigt, besitzen die Spinelle, obwohl teils mit FeO, teils mit Fe_2O_3 dotiert, ähnliche Spektren. Dies zeigt zunächst, daß sich unter den hier gewählten Zuchtbedingungen trotz unterschiedlicher Dotierungssubstanzen ± gleiche Redoxverhältnisse eingestellt haben. Diese Spektren zeichnen sich aus durch ein sehr starkes, breites Absorptionsmaximum im IR mit Schwerpunkt bei ca. 2000 nm, weiterhin enthalten sie eine Anzahl sehr schwacher bis schwacher Maxima im sichtbaren Spektralbereich zwischen etwa 450 und 650 nm und zeigen einen starken Abfall der Durchlässigkeit im UV. Die Durchlässigkeit wird Null bei ca. 350 nm.

Alle Maxima und der Transmissionsabfall im UV können dem eingebauten Eisen zugeordnet werden. Unter Zuhilfenahme des d^6-Termdiagramms (Abb. 23) und von Absorptionsspektren natürlicher Spinellkristalle mit bekanntem Fe-Gehalt konnten die Absorptionsmaxima wie folgt zugeordnet werden: Das starke Maximum im nahen IR bei ca. 2000 nm ist durch zweiwertiges Eisen verursacht und entspricht wegen der langwelligen Lage dem Elektronenübergang $^5E \longrightarrow {}^5T_2(D)$ von tetraedrisch koordiniertem Fe^{2+}. Dieser Übergang ist spinerlaubt, und die IR-Maxima treten deshalb mit der beobachteten großen Intensität auf. Die Oszillatorenstärke des Übergangs beträgt nach Reed u. Kay (52) ca. $3 \cdot 10^{-4}$. Die sehr schwachen bis schwachen Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektralbereich der eisenhaltigen Spinelle dürften spinverbotenen Übergängen des zweiwertigen Eisens zuzuordnen sein. Der Transmissionsabfall im UV kann nur

durch Charge-transfer-Übergänge (wahrscheinlich Fe-O) verursacht werden. Sowohl $Fe^{2+} - O^{2-}$- als auch $Fe^{3+} - O^{2-}$-Charge-transfer-Übergänge absorbieren im UV. Im allg. liegt die $Fe^{3+} - O^{2-}$-Charge-transfer-Absorption näher am sichtbaren Spektralbereich als die Absorption des $Fe^{2+} - O^{2-}$-Charge-transfer. Im vorliegenden Falle dürfte ein $Fe^{2+} - O^{2-}$-Charge-transfer wahrscheinlicher sein, da

1. wegen des starken Fe^{2+}-Gehalts eine $Fe^{2+} - O^{2-}$-Charge-transfer-Absorption mit großer Intensität und Halbwertsbreite zu erwarten ist, die ohne weiteres in den sichtbaren Spektralbereich hineinreichen kann, und
2. die Spektren keinen Hinweis darauf geben, daß dreiwertiges Eisen in stärkerem Maße in die Spinelle eingebaut wurde, da das charakteristische, scharfe, dem Elektronenübergang $^6S \longrightarrow {}^4A_1(G), {}^4E(G)$ entsprechende Fe^{3+}-Maximum bei ca. 400 nm fehlt.

Der durch den Charge-transfer-Übergang bedingte Transmissionsabfall verursacht die braungelbe Farbe der eisenhaltigen Spinelle.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Absorptionsspektren der Eisen-dotierten Spinelle:
Das Eisen ist in das Spinellgitter zweiwertig auf Tetraederlücken eingebaut. Hinweise über das Vorliegen von dreiwertigem Eisen finden sich nicht. Die Farbe der Fe-dotierten Kristalle entsteht durch einen Charge-transfer $Fe^{2+} - O^{2-}$, der einen Abfall der Transmission am kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektralbereichs verursacht.

4) Spektrenauswertung und Diskussion der Al_2O_3(Fe)-Produkte

a) Termzuordnung

Da das Absorptionsspektrum des reinen Al_2O_3 keine Maxima aufweist, können die in den Spektren der Al_2O_3-Fe_2O_3-Sinterprodukte bzw. -Mischkristalle auftretenden Maxima nur dem Eisen zugeordnet werden. Die eindeutigen Maxima der Al_2O_3(Fe)-Spektren sind nochmals in Tab. 14 zusammengefaßt. Tab. 14 enthält außerdem die Zuordnung der Maxima zur Wertigkeitsstufe des Eisens und die zugehörigen Termübergänge. Die Zuordnungen und Termübergänge ergeben sich aus Spektrenvergleichen und Energieniveau-Diagrammen.

Tab. 14: Absorptionsmaxima der hergestellten Al_2O_3-Fe_2O_3-Präparate und ihre Zuordnung

Beobachtet bei	Maxima		Zuordnung	Term-Übergang
	λ [nm]	ν [cm^{-1}]		
S	1650	6060	Fe^{2+}	$^5T_2(D) \longrightarrow {}^5E(D)$
S	1100	9090	Fe^{2+}	" "
S	900	11111	Fe^{2+} - Fe^{3+}	Charge-transfer
S, T, K	550	18181	Fe^{3+}	$^6S \longrightarrow {}^4T_1(G)$
S, T, K	460	21739	Fe^{3+}	$^6S \longrightarrow {}^4T_2(G)$
S, T, K	390	25641	Fe^{3+}	$^6S \longrightarrow {}^2T_2(I)$
S, T, K	380	26315	Fe^{3+}	$^6S \longrightarrow {}^4T(D)\ {}^4A_1,\ {}^4E(G)$
S, T, K	340	29411		Charge-transfer
S, T, K	260	38460		

S = Sinterprodukte
T = getemperte Kristallplatten
K = gezüchtete Kristalle

Die im sichtbaren Spektralbereich aller Spektren liegenden Absorptionsmaxima bei 380, 391, 463 und 552 nm können nur dem dreiwertigen Eisen in Oktaederkoordination zugeordnet werden. Die Maxima bei 463 und 552 nm entsprechen gemäß Diagramm Abb. 21 Übergängen vom ^6S-Grundzustand zu den ^4G-Spalttermen $^4T_2$ und $^4T_1$. Das Maximum bei 380 nm kann den Übergängen $^6S \longrightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$ zugeschrieben werden. Der Verlauf des $^4A_1, {}^4E$-Astes parallel zum Grundterm erklärt die geringe Halbwertsbreite dieses Maximums. Das bei 390 nm liegende Maximum dürfte nach Abb. 21 dem Übergang $^6S \longrightarrow {}^2T_2(I)$ entsprechen.

Neben den Absorptionsmaxima, die dem dreiwertigen Eisen zugeordnet werden können, tritt in den Spektren der Sinterprodukte ein weiteres Maximum bei ca. 900 nm auf. Dieses kann nach der aus vielen Absorptionsspektren von Fe^{2+}- und Fe^{3+}-haltigen Verbindungen und Mineralen gewonnenen allgemeinen Erfahrungen nur einem Charge-transfer-Übergang $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ zugeschrieben werden (53).

Im IR-Bereich der Spektren der Sinterprodukte treten zwei schwache Absorptionsmaxima auf bei ca. 1100 und 1650 nm. Diese können nur dem zweiwertigen Eisen zugeordnet werden (Übergänge zwischen den Spalttermen $^5T_2(D)$ und $^5E(D)$ des ^5D-Grundzustandes). Aufgrund der erniedrigten Symmetrie ($O_h \longrightarrow C_{3v}$ bzw. C_3) des MeO_6-Oktaeders im Korund ist hier der $^5E(D)$-Zustand in zwei Zustände aufgespalten. Demzufolge treten gemäß Abb. 23 zwei Absorptionsmaxima auf. Der Aufspaltungsbetrag ist ca. 3329 cm^{-1}.

Der UV-Bereich aller Spektren zeigt neben einem allg. starken Abfall der Durchlässigkeit eine größere Zahl von Absorptionsmaxima, unter denen vor allem das bei 260 nm liegende Maximum hervorzuheben ist. Dieses Maximum wird von Boksha et al (54) als charakteristisch für Fe in Korund angesehen. Während jedoch die übrigen UV-Maxima sich Übergängen von $^6S \longrightarrow {}^4D$, ^4P, ^2T, ^4F zuordnen lassen können, ist eine Zuordnung für das Maximum bei 260 nm nicht möglich. Es wurde von Boksha et al (54) dem Übergang ^6S zum ^4D-Spaltterm $^4A_1$ des Fe^{3+} zugeordnet. Diese Zuordnung dürfte aber nicht richtig sein, da dieser Übergang, wie sich aus zahlreichen Spektren Fe^{3+}-haltiger Oxyde ergibt, stets im Bereich um etwa 400 nm liegt. Wie das 5d-Termschema (Abb. 21) zeigt, ist die Lage des Maximums bei 260 nm energetisch viel zu hoch, um dem erwähnten Übergang zugeordnet zu werden. Auch die große Halbwertsbreite entspricht nicht der zu erwartenden Halbwertsbreite dieses Übergangs. Spektrale Lage, Intensität und Halbwertsbreite des Maximums weisen vielmehr darauf hin, daß es sich bei diesem Maximum um einen Charge-transfer-Übergang handeln könnte. Eine solche Zuordnung ist auch für die übrigen UV-Maxima nicht auszuschließen.

Die Maxima in den Spektren der Al_2O_3(Fe)-Präparate (Abb. 24 bis 26) lassen sich hiernach Übergängen des Fe^{3+} und Fe^{2+} sowie Fe^{2+} - Fe^{3+}- und möglicherweise Fe-O-Charge-transfer-Übergängen zuordnen. Insbesondere das Maximum bei ca. 460 nm kann als Nachweis für Fe^{3+} und das Maximum bei ca. 1065 nm als Nachweis für Fe^{2+} dienen. Hiermit sind, wie im folgenden gezeigt wird, halbquanti-

tative Aussagen über den Fe-Einbau, insb. über das Fe^{2+}/Fe^{3+}-Verhältnis in den verschiedenen Präparategruppen möglich.

b) Fe^{3+}/Fe^{2+}-Verhältnis in den Al_2O_3-Fe_2O_3 -Sinterprodukten

Aus den Absorptionsspektren der Al_2O_3-Fe_2O_3-Sinterpräparate ist das Vorhandensein von drei- und zweiwertigem Eisen zu entnehmen. Ein Vergleich der Intensitäten der Maxima in den Spektren der einzelnen Präparate zeigt, daß die Intensitäten der meisten Maxima mit steigendem Gesamteisengehalt zunehmen, d.h. sowohl der Gehalt an dreiwertigem als auch an zweiwertigem Eisen nimmt mit der Gesamteisenmenge zu. Es wurde versucht, durch Vergleich der Extinktionswerte den Anstieg von Fe^{2+} und Fe^{3+} mit der Dotierungsmenge zu verfolgen. Tab. 15 und Abb. 29 zeigen als Beispiel die Extinktionswerte $E = \lg I_0/I$ (I= gemessene Transmission, $I_0 = 100$) einiger Absorptionsmaxima in Abhängigkeit vom Gesamteisengehalt der Proben. Betrachtet werden die Intensitäten der Fe^{3+}-Maxima bei 380 und 460 nm, des Fe^{2+}-Maximums bei 1065 nm und des Charge-transfer-Übergangs bei 260 nm.

Tab. 15: Abhängigkeit der Extinktion $E = \frac{I_0}{I}$ von der Fe-Dotierung der Sinterpräparate (Tab. 5)

Fe-Dotierungsmenge in Mol%	Extinktion für E			
	260 nm	380 nm (Fe^{3+})	460 nm (Fe^{3+})	1065 nm (Fe^{2+})
1	0,10	0,03	0,027	0,03
2	0,15	0,047	0,043	0,05
5	0,08	0,067	0,064	0,08
10	0,03	0,079	0,074	0,10

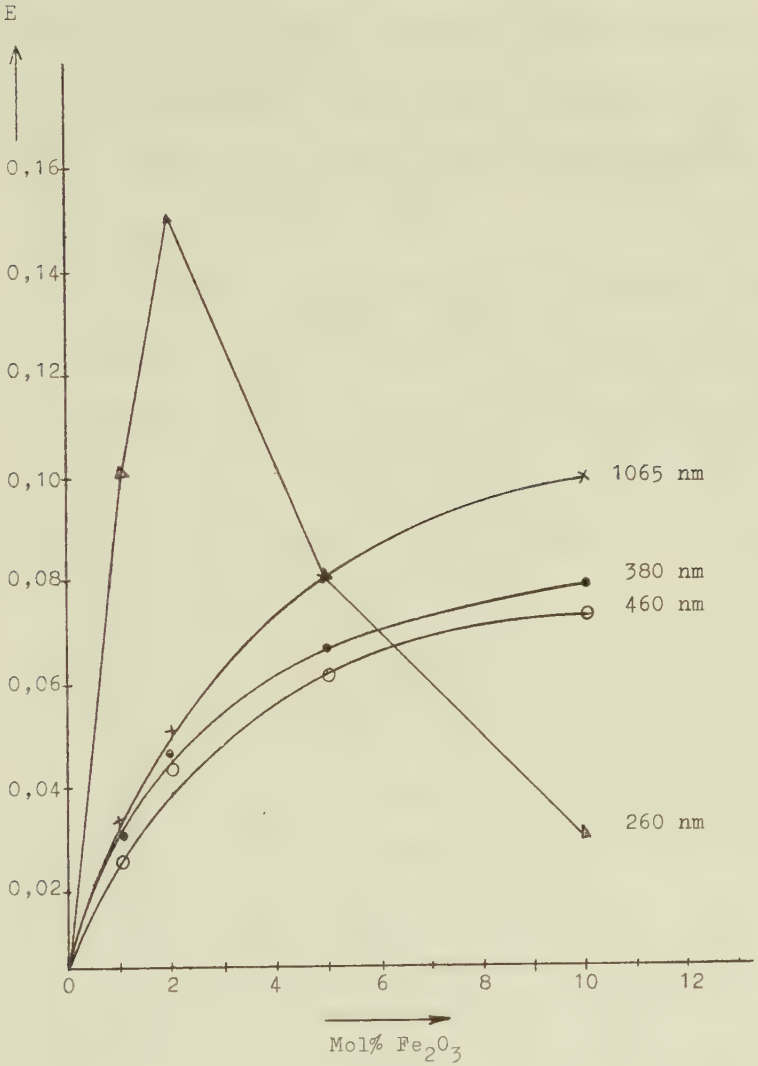


Abb. 29: Abhängigkeit der Extinktion $E = \log \frac{I_0}{I}$ von der Fe-Dotierung der Al_2O_3(Fe)-Sinterprodukte (Tab. 5)

Die Meßpunkte der Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Maxima bei 460, 380 und 1065 nm liegen auf Kurven, die mit wachsendem Eisengehalt kontinuierlich und gleichsinnig ansteigen, aber keinen linearen Verlauf zeigen. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz wäre aber ein linearer Verlauf zu erwarten. Daß dieser hier nicht auftritt, liegt vermutlich an Fe-Fe-Wechselwirkungen im Bereich größerer Fe-Konzentrationen (Paar- und Clusterbildung). Im Gegensatz zu den drei erst genannten Maxima liegen die Meßpunkte für das Chargetransfer-Maximum bei 260 nm nicht auf einer gleichsinnig ansteigenden Kurve. Dieser Befund ist ein weiterer Beweis dafür, daß dieses Maximum weder durch Fe^{3+} noch durch Fe^{2+} hervorgerufen wird. Nach Lehmann (55) liegen die Oszillatorenstärken der spinverbotenen Fe^{3+}-Übergänge im Bereich zwischen 10^{-4} und 10^{-5}, die der spinerlaubten Fe^{2+}-Übergänge dagegen höher als 10^{-3}. Mit Hilfe dieser Werte soll versucht werden, eine halbquantitative Aussage über das Verhältnis von Fe^{3+} zu Fe^{2+} in den einzelnen Präparaten zu machen. Hierzu werden die Maxima bei 460nm (Fe^{3+}) und 1065 nm (Fe^{2+}) herangezogen, ihre mit den Oszillatorenstärken normierten Intensitäten in ein Verhältnis gesetzt und miteinander verglichen. Tab. 16 enthält die mit der Oszillatorenstärke multiplizierten und zueinander ins Verhältnis gesetzten Extinktionswerte der beiden genannten Maxima in Abhängigkeit von der Dotierung. Abb. 30 zeigt den Verlauf des Fe^{3+}/Fe^{2+}-Verhältnisses in Abhängigkeit von der Dotierungsmenge der Al_2O_3(Fe)-Sinterprodukte im Diagramm.

Tab. 16: Fe^{3+}/Fe^{2+}-Verhältnisse in Al_2O_3(Fe)-Sinterprodukten

Dotierungsmenge Fe_2O_3 in Mol%	E_1 (λ=460 nm)	$E_1 \cdot f_1$ (λ= 460 nm)	E_2 (λ=1065 nm)	$E_2 \cdot f_2$ (λ=1065 nm)	$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} = \frac{E_1 \cdot f_1}{E_2 \cdot f_2}$
1	0,027	1485.10^{-9}	0,03	3.10^{-5}	0,0495
2	0,043	2365.10^{-9}	0,05	5.10^{-5}	0,0473
5	0,064	3520.10^{-9}	0,08	8.10^{-5}	0,0440
10	0,074	4070.10^{-9}	0,10	10.10^{-5}	0,0407

$E = \log \frac{I_0}{I}$

E_1 = Extinktion für λ= 460 nm (Fe^{3+})

E_2 = Extinktion für λ= 1065 nm (Fe^{2+})

f_1 = Oszillatorenstärke für Fe^{3+} = $5,5 \cdot 10^{-5}$

f_2 = Oszillatorenstärke für Fe^{2+} = 10^{-3}

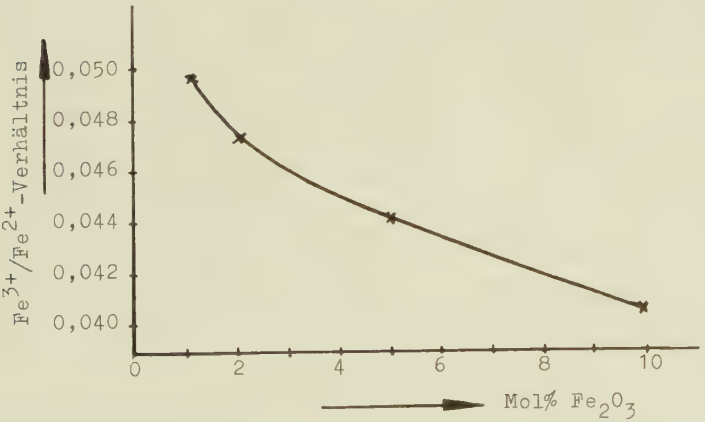


Abb. 30: Abhängigkeit des Fe^{3+}/Fe^{2+}-Verhältnisses von der Fe-Dotierung der Al_2O_3(Fe)-Sinterprodukte (Tab. 5)

Wie Tab. 16 und Abb. 30 zeigen, nimmt das Fe^{3+}/Fe^{2+}-Verhältnis mit steigendem Gesamteisengehalt der Sinterprodukte ab, d.h. trotz gleicher Präparationsbedingungen kein Gleichgewicht Fe^{3+}/Fe^{2+}, sondern steigender Fe^{2+}-Anteil.

c) Zu den Spektren der in Fe_2O_3 getemperten Al_2O_3-Platten

Der Fe-Gehalt dieser Präparate ist nicht bekannt, da er wegen des diffusiven Einbaus sehr inhomogen ist. Aus den Absorptionsspektren (Abb. 23) ersieht man, daß die Präparate nach kurzer Temperung Fe^{3+} enthalten und nach langer Temperung auch einen sehr geringen Anteil Fe^{2+}. Der Vergleich der Intensitäten der Maxima zwischen den einzelnen Spektren zeigt, daß die Intensitäten mit der Temperzeit anscheinend linear zunehmen. In Tab. 17 sind die auf Extinktion umgerechneten Intensitäten der Absorptionsmaxima des Fe^{3+} bei 380 und 460 nm zusammengestellt und in Abb. 31 gegen die Temperzeit aufgetragen. Das Maximum des zweiwertigen Eisens bei 1065 nm ist so schwach ausgebildet, daß es sich nicht in einer graphischen Kurve darstellen läßt. Das Maximum bei 260 nm ist in den Spektren dieser Präparate praktisch nicht ausgebildet. Dies ist wiederum ein Beweis, daß dieses Maximum nicht dem dreiwertigen Eisen zuzuordnen ist.

Tab. 17: Abhängigkeit der Extinktion $E = \log \frac{I_0}{I}$ von der Temperzeit

Temperzeit	E λ = 380 nm	E λ = 460 nm
1 Woche	0,01	0,02
2 Wochen	0,04	0,08
3 Wochen	0,08	0,12

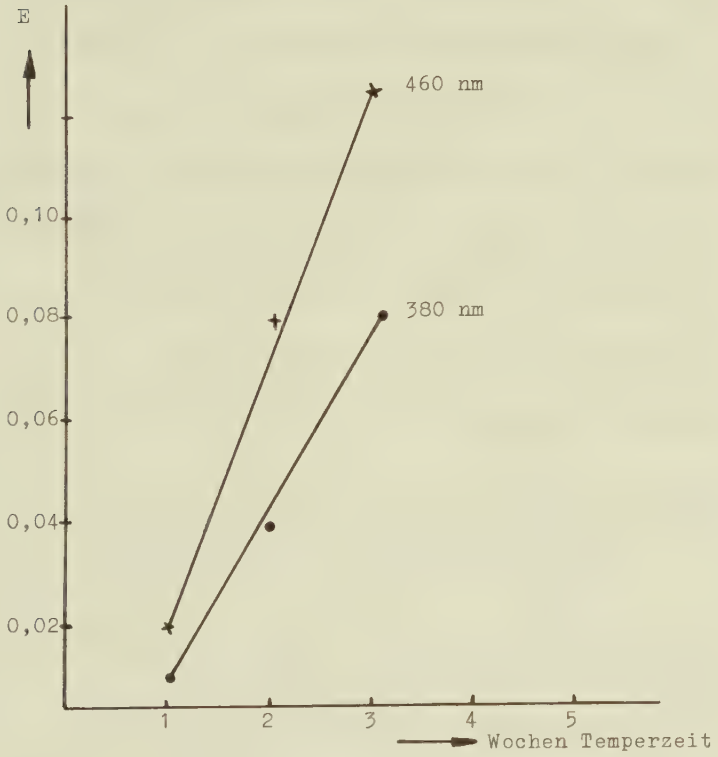


Abb. 31: Abhängigkeit der Intensitäten der Fe^{3+}-Maxima bei 380 und 460 nm von der Temperzeit (Tab. 17)

Tab. 17 und Abb. 31 zeigen, daß mit zunehmender Temperzeit der Korundplatten in Fe_2O_3 praktisch der Fe^{3+}-Gehalt linear angestiegen ist.

d) Zum Fe-Gehalt der Al_2O_3(Fe)-Einkristalle

Für die gezüchteten Al_2O_3(Fe)-Kristalle ist zwar die Eisendotierungsmenge bekannt, aber nicht die tatsächlich eingebaute Eisenmenge. Aus den Absorptionsspektren läßt sich das Vorhandensein von hauptsächlich dreiwertigem Eisen entnehmen. Erst bei Dotierungskonzentrationen $\geq$ 2 Mol% Fe_2O_3 erscheint auch im IR sehr schwach das Maximum bei 1065 nm des zweiwertigen Eisens. Diese Beobachtung zeigt, daß stark oxydierende Zuchtbedingungen vorgelegen haben müssen und primär Fe^{3+} eingebaut wurde. Die auf Extinktion umgerechneten Intensitäten der Absorptionsmaxima bei 380 und 460 nm des Fe^{3+} sind in Tab. 18 zusammengestellt und in Abb. 32 gegen die Dotierungskonzentration aufgetragen.

Tab. 18: Abhängigkeit der Extinktion von der Zusammensetzung der gezüchteten Al_2O_3(Fe)-Einkristalle (Tab. 4)

Dotierungsmenge Fe_2O_3	E (λ = 380 nm)	E (λ = 462 nm)
0,1 Mol%	0,003	0,004
0,5 Mol%	0,014	0,017
1,0 Mol%	0,026	0,035
2,0 Mol%	0,050	0,070

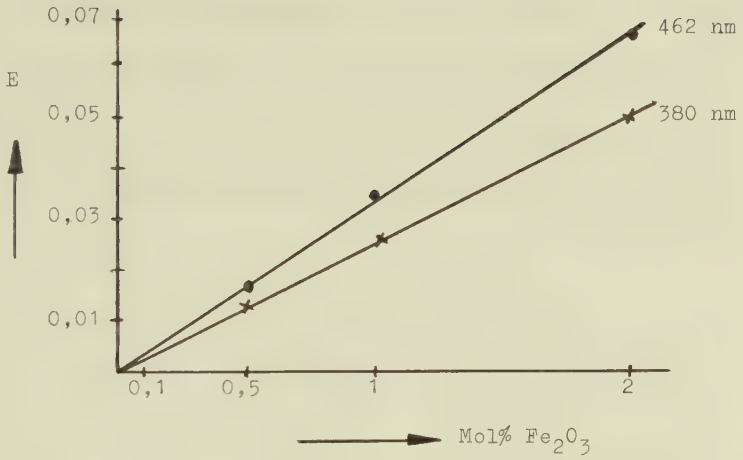


Abb. 32: Abhängigkeit der Intensitäten der Fe^{3+}-Maxima bei 380 und 462 nm von der Fe_2O_3-Dotierung der Al_2O_3(Fe)-Einkristalle (Tab. 4)

Wie Abb. 32 zeigt, steigen die Kurven (Fe^{3+}-Gehalt) mit der Gesamteisenmenge gleichsinnig an. Der Anstieg der Kurven ist merklich kleiner als der der Sinterpulver, obwohl bei diesen ein Teil des Eisens als Fe^{2+} eingebaut wurde (s. Abb. 29). Hieraus ergibt sich, daß im Gegensatz zu den Sinterpulvern, bei denen röntgenographisch der volle "Fe-Einbau" bestätigt werden konnte, bei den Al_2O_3(Fe)-Einkristallen nicht die gesamte Fe-Dotierungsmenge eingebaut worden ist. Diese Tatsache kann durch eine teilweise Verdampfung des Fe_2O_3 erklärt werden. Der Fe^{2+}-Gehalt der Einkristalle ist wie der der Temperproben so gering, daß er sich nur schwer aus den Absorptionsspektren erfassen und in einem Diagramm darstellen

läßt. Das Maximum bei 260 nm ist bei den gezüchteten Kristallen wiederum deutlich ausgeprägt, seine Intensität folgt aber auch hier nicht den Fe^{3+}-Banden bei 380 und 460 nm. Bei stärker dotierten Al_2O_3(Fe)-Kristallen ist die Bande bei 650 nm schwach ausgeprägt. Es scheint hier also ein Charge-transfer-Übergang Fe^{2+} - Fe^{3+} vorzuliegen.

e) Vergleich des Eiseneinbaus in die verschiedenen Al_2O_3(Fe)-Produkte

Die Absorptionsspektren (Abb. 24 - 26) zeigten, daß die Al_2O_3-Fe_2O_3-Sinterprodukte einen deutlichen Anteil zweiwertigen Eisens enthalten, während die in Fe_2O_3 getemperten Al_2O_3-Kristallplatten und die gezüchteten Al_2O_3(Fe)-Einkristalle keine nachweisbaren Fe^{2+}-Mengen aufweisen.

Es ist zu erwarten, daß das Fe in Korundprodukten, die den gleichen Temperatur- und Redoxbedingungen unterworfen wurden, auch ein ähnliches Einbauverhalten zeigt. Bei den getemperten Kristallplatten und den Sinterprodukten (beide bei 1400°C im Sauerstoffstrom behandelt), müßten hiernach ähnliche Verhältnisse bezüglich des Eiseneinbaus vorliegen, während die gezüchteten Kristalle sich hiervon unterscheiden sollten.

Die Absorptionsspektren zeigen jedoch, daß der Eiseneinbau und das Fe^{3+}/Fe^{2+}-Verhältnis bei den getemperten Kristallen und den Sinterprodukten durchaus verschieden

ist. Ein Grund hierfür dürfte in den unterschiedlichen Ionenradien von Fe^{3+} und Fe^{2+} und in der erschwerten Diffusion des größeren Fe^{2+} in den Kristallplatten zu suchen sein. Bei den Sinterpulvern ist aufgrund der geringen Teilchengröße bzw. des kleinen Diffusionsweges der Unterschied in den Diffusionsgeschwindigkeiten von geringer Auswirkung und eine relativ schnelle Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht Fe^{3+} - Fe^{2+} im Korninnern möglich. Ein zweiter Grund für den untergeordneten Einbau von Fe^{2+} in Korundeinkristalle dürfte sein, daß der Eintritt von Fe^{2+} in das Korundgitter eine Ladungskompensation erfordert, die nur durch Anionenfehlstellenbildung erfolgen kann. Diese Fehlstellenbildung ist bei feinen Pulvern (Verhältnis Oberfläche zu Volumen groß) leichter, bei kompakten Korundeinkristallen dagegen schwerer zu realisieren.

Das fast völlige Fehlen von Fe^{2+} in den gezüchteten Al_2O_3(Fe)-Einkristallen läßt sich durch mehrere Faktoren erklären:
Zunächst wird durch den Sauerstoffüberschuß in der Flamme das Gleichgewicht Fe^{3+}/Fe^{2+} zum Fe^{3+} verschoben und entsprechend weniger Fe^{2+} dem wachsenden Kristall angeboten.
Weiterhin ist der Einbau von Fe^{2+} Energie- und Größenmäßig ungünstig, da Fe^{2+} einen größeren Ionenradius besitzt als Fe^{3+} und deshalb noch weniger in der Lage ist, den Platz des kleineren Al anzunehmen als Fe^{3+}.
Schließlich wirkt sich auch hier die beim Fe^{2+}-Einbau erforderliche Ladungskompensation aus, die nur durch Sauer-

stoff-Fehlstellenbildung erfolgen kann und beim Korundgitter (dichte Sauerstoffpackung!) schwierig ist.

Insgesamt wird hiernach das Einbauverhalten des Eisens durch folgende Faktoren bestimmt:

1. Das thermodynamische Gleichgewicht (Redoxgleichgewicht) und das dem entsprechende Angebot an Fe^{2+} und Fe^{3+},
2. die Kristall-chemischen Bedingungen, d.h. das Größenverhältnis zwischen dem Al^{3+}-Wirtion und dem Fe^{3+}- bzw. Fe^{2+}-Gastion sowie der Grad der Übereinstimmung in Formeltyp, Bindungsverhältnisse und Gitterenergie zwischen der Wirtsubstanz Al_2O_3 einerseits und der Gastsubstanz Fe_2O_3 bzw. FeO andererseits,
3. die Züchtungs- bzw. Synthesebedingungen und
4. die Korn- bzw. Oberflächengrößen der Produkte.

III Zusammenfassung

Es werden Untersuchungen beschrieben, die durchgeführt wurden, um Mischbarkeit und Einbauverhalten von Eisenoxyd in Korund zu studieren. Hierzu wurden Mischkristalle hergestellt, die sich für Absorptionsuntersuchungen eigneten.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden Versuche beschrieben, um Al_2O_3(Fe)-Einkristalle zu züchten. Im Gegensatz zu Cr_2O_3 läßt sich Fe_2O_3 nur begrenzt in Al_2O_3 einbauen. Es gelang, gute Einkristalle mit Fe-Gehalten bis 2 Mol% Fe_2O_3 nach dem Verneuil-Verfahren zu züchten. Hierfür wurden die optimalen apparativen und präparativen Voraussetzungen ermittelt.

Wesentliche Voraussetzung für die Züchtung von Einkristallen war die Herstellung geeigneter Ausgangsmaterialien. Aus einer Mischung von Ammoniumaluminiumalaun und Ammoniumeisenalaun konnten nach einem besonderen Präparationsverfahren homogene und hochdisperse Al_2O_3(Fe)-Pulver von optimaler Korngröße ($\approx$ 25 mμ) und höchster chemischer Reinheit hergestellt werden. Die Verneuil-Apparatur wurde technisch verbessert und ergänzt.

Um einerseits die Zuchtergebnisse, andererseits die Mischbarkeit von Al_2O_3 und Fe_2O_3 zu überprüfen, wurden Al_2O_3-Fe_2O_3-Mischkristallpulver definierter Zusammensetzung nach dem Sinterpreßverfahren hergestellt. Die röntgenographische Untersuchung dieser Präparate ergab eine

Mischbarkeitsgrenze von 12,5 Mol% Fe_2O_3 in Al_2O_3. Es wurde weiterhin versucht, Fe durch Diffusion bei hoher Temperatur in Korund einzubauen. Hierzu wurden Korundkristallplatten in Fe_2O_3-Pulver bei 1400°C getempert. Zum Vergleich hinsichtlich Züchtbarkeit, Fe-Einbau und Absorptionseigenschaften wurden auch Fe-haltige Spinelleinkristalle mit der verbesserten Verneuil-Apparatur gezüchtet. Sie ließen sich leichter züchten als die Fe-haltigen Korunde.

Im zweiten Teil der Arbeit werden Absorptionsmessungen an den hergestellten Fe-haltigen Korunden und Spinellen beschrieben. Die Interpretation der Spektren erfolgt mit Hilfe der Kristallfeldtheorie. Die Spektren geben Aufschluß über die Fe-Konzentrationen, die Fe-Wertigkeiten und das Fe^{3+}/Fe^{2+}-Verhältnis in den Al_2O_3(Fe)-Mischkristallen. Das Eisen liegt in den Al_2O_3(Fe)-Produkten primär in dreiwertiger Form vor. Nur die gesinterten Al_2O_3-Fe_2O_3-Mischkristallpulver enthielten nennenswerte Fe^{2+}-Anteile. In den getemperten Korundplatten war nur ein sehr geringer Fe^{2+}-Gehalt nachweisbar, da aufgrund der Diffusionsverhältnisse bevorzugt Fe^{3+} in die Kristalle eingebaut wurde. In den gezüchteten Al_2O_3(Fe)-Einkristallen ist Fe^{2+} nicht nachweisbar. Der Grund liegt in der Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts durch die oxydierende Flamme und den ungünstigen Kristall-chemischen Einbauverhältnissen für das zweiwertige Eisen.

Literaturverzeichnis

1) Bragg, W.H.: Journal Chem. Soc. (London) 121, 2766 (1922)

2) Bragg, W.H.; Bragg, W.L.: X-Rays and Crystal Structure G. Bell and Sons London (1924)

3) Bragg, W.L.: Proc. Roy. Soc., 106, 346 (1924)

4) Davey and Hoffmann: Phys. Rev. 15, 333 (1920)

5) Davey: Phys. Rev. 21, 716 (1923)

6) Pauling, L. & Hendricks, S.B.: The Crystal Structure of Hematite and Corundum, J. Amer. Chem. Soc. 47, 781-790 (1925)

7) Newnham, R.E. & de Haan, Y.M.: Z. Kristallographie Bd. 117, 235-237 (1962)

8) Schneyer, E.: Dissertation Bonn 1971

9) Darken, L.S. & Gurry, R.W.: J. Am. Chem. Soc. 68 5 799 (1946)

10) Muan, A.: Am. J. Sci. 256, 415 (1958)

11) Nowotny, H. & Funk, R.: Radex Rundschau 334 (1951)

12) Brisi, C.: Ann. Chim. Ital. 44 (1954) 500

13) Muan, A. & Gee, C.L.: J. Am. Ceram. Soc. 39 6 207 (1956)

14) Atlas, L.M. & Sumida, W.K.: J. Am. Ceram. Soc. 41 5 150 (1958)

15) Muan, A. & Somida, S.: J. Am. Ceram. Soc. 42, 603 (1959)

16) Hansen, W. & Brownmiller, L.T.: Am. J. Sci. 15 (1928) 255

17) Passerini, L.: Gazz. Chim. Ital. 60 (1930) 544

18) Richards, R.G. & White, I.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 53, 233-270 (1954)

19) Verneuil, A.: Ann. de Chemie et de Physique, 3 (1904) 20

20) Verneuil, A.: La Nature, 32 (1904) 177

21) Shiroky, K.I.: Rev. Sc. Instr. 38 (1967) 1541

22) Henry & Kelly: J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 217-218

23) v. Wartenberg, H. & Wiezel, U.G.: Z. Elektrochem. 25 (1919) 209

24) Neuhaus, A. & Richartz, W.: Ber. DKG 35 (1958) 108

25) Neuhaus, A. & Liebertz, J.: Chem.-Ing.-Techn. 34 (1962) 813

26) Grabmair, J. & Zaminer, C.: Z. Angew. Physik 17 (1964) 26

27) Popov, S.K.: Rost. Kristallo 2 (1959) 103

28) Grabmair, J.: J. of Crystal Growth 5 (1969) 105

29) Neuhaus, A.: Fortschritt der Mineralogie 34 (1956) 35

30) Neuhaus, A. in: Uhlmanns Encyklopädie der techn. Chemie 6 (1955) 229

31) Wilke, K.Th.: Methoden der Kristallzüchtung, Harri Deutsch Frankfurt/M. (1963)

32) Recker, K.: Fortschritt Miner. 45 Bd. 2 (1968) 172-213

33) Burton, J.A. & Prim, R.C. & Slichter, W.P.: J. Chem. Phys. 21, 1987 (1953)

34) Price, J.C.: Growth of Crystals from the Melt, North-Holland Publishing Company (1965)

35) Pfann, W.G.: Zone Melting, Wiley, New York (1958)

36) Schloßmacher, K.: Z.f. Krist. 72 (1930) 447; 76 (1931) 370-377

37) Kolbe, F.: N. Jahrb. der Min. 69 (1935) 183

38) Weigel, O.: N. Jahrb. der Min. 57 A (1928) 1

39) Bethe, H.: Ann. Phys. 3 (9129) 133

40) Hartmann, H. et al: Angew. Chemie 66 (1954)768

41) Hellwege, K.H.: Ann. d. Phys. 34 (1939) 521;40 (1940) 529 Z. Phys. 119 (1942) 325

42) Bjerrum, J.: Acta Chem. Scand 8 (1954) 1275

43) Ballhausen, C.J.: Recueil 75 (1956) 665

44) Ballhausen, C.J.: Introduction to Ligand Field Theory, Mc. Graw Hill, New York (1962)

45) Jürgensen, C.K.: Acta Chem. Scand. 8 (1954) 1505

46) Owen, J.: Proc. Roy. Soc. 227 (1954) 183

47) Orgel, L.E.: An Introduction to Transition Metal Chemistry Ligand Field Theory, Wiley & Sons, New York (1960)

48) Tanabe, Y. & Sugano, S.: J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 753-766

49) Racah, G.: Theory of Complex Spectra
Physical Review 61 (1942) 186- 197
" " 62 (1942) 438- 462
" " 63 (1943) 367- 382
" " 76 (1949) 1352-1365

50) Condon, E.V. & Shortley, G.H.: The Theory of Atomic Spectra, Cambridge Univ. Press, (1964)

51) Berkes, J.S.: Energy Level Diagrams for Transition Metal Ions in Cubic Crystal Fields MRL. Monograph N°. 2, Pennsylv. State Univ. (1968)

52) Reed, J.S. & Kay, H.F.: J. Am. Soc. 52 (1969) 307-311

53) Burns, R.G.: Mineralogical Application of Crystal-fieldtheory, Cambridge Univ. Press (1970)

54) Boksha, O.N.: Sov. Phys. Vol. 16/2 (Sept. 1971)

55) Lehmann, G.: Am. Min. 55 (1970) 98-105

Anhang:

Die erhaltenen Meßwerte der Röntgenbeugungsuntersuchungen der $(Al, Fe)_2O_3$-Pulverpräparate (Kap. A IV 2)

Probe Nr. 1: $(Al_{0,98}, Fe_{0,2})_2O_3$

(hkl)	ϑ	d	
(012)	12,79°	3,482	
(104)	17,57°	2,553	
(110)	18,90°	2,380	
(113)	21,67°	2,088	a_0 = 4,763
(024)	26,27°	1,742	c_0 = 13,004
(116)	28,74°	1,603	
(124)	33,26°	1,405	
(030)	34,08°	1,376	
(1.0.10)	38,45°	1,240	

Probe Nr. 2: $(Al_{0,95}, Fe_{0,5})_2O_3$

(hkl)	ϑ	d	
(012)	12,77°	3,489	
(104)	17,54°	2,559	
(110)	18,83°	2,388	
(113)	21,65°	2,091	a_0 = 4,772
(024)	26,22°	1,745	c_0 = 13,031
(116)	28,69°	1,606	
(124)	33,18°	1,408	
(030)	34,03°	1,378	
(1.0.10)	38,34°	1,234	

Probe Nr. 3: $(Al_{0,9}, Fe_{0,1})_2O_3$

(hkl)	ϑ	d	
(012)	12,72°	3,500	
(104)	17,50°	2,564	
(110)	18,80°	2,392	
(113)	21,56°	2,098	a_0 = 4,786
(024)	26,13°	1,750	c_0 = 13,063
(116)	28,61°	1,610	
(124)	33,08°	1,412	
(030)	33,90°	1,382	
(1.0.10)	38,23°	1,246	

Probe Nr 4: $(Al_{0,875}, Fe_{0,125})_2O_3$

(hkl)	ϑ	d	
(012)	12,72°	3,502	
(104)	17,46°	2,569	
(110)	18,76°	2,397	
(113)	21,53°	2,101	a_0 = 4,792
(024)	26,11°	1,752	c_0 = 13,081
(116)	28,57°	1,612	
(124)	33,01°	1,415	
(030)	33,88°	1,385	
(1.0.10)	38,15°	1,248	

Probe Nr. 5: $(Al_{0,85}, Fe_{0,15})_2O_3$

(hkl)	ϑ	d	
(012)	12,71°	3,503	
(104)	17,45°	2,570	
(110)	18,76°	2,398	
(113)	21,53°	2,101	a_0 = 4,793
(024)	26,10°	1,752	c_0 = 13,083
(116)	28,55°	1,613	
(124)	33,02°	1,415	
(030)	33,88°	1,384	
(1.0.10)	38,16°	1,248	

L e b e n s l a u f

Am 5. September 1939 wurde ich in El Dabeiba/Ägypten geboren.

Ausbildung:

Grundschule:	1944 - 1947 in Alexandrien
Gymnasium:	1948 - 1957 in Alexandrien Abschluß Sommer 1957 mit Reifezeugnis
Höhere Fachschule:	1957 - 1959 in Alexandrien am "Industrial-Training-Centre of Alexandria"
Hochschule:	Studium der Mineralogie WS 1960/61 - SS 1962 an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster WS 1962/63 - WS 1964/65 an der Universität zu Köln SS 1965 - SS 1968 an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn Diplomhauptprüfung im Juli 1968 Seit dem WS 1968/69 Doktorand am Mineralogischen Institut der Universität Bonn bei Prof. Dr. Recker